

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE ENGENHARIAS, DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

FELIPE HARTMAN POLLI

EFEITO DA REALCALINIZAÇÃO QUÍMICA E ELETROQUÍMICA COM
SOLUÇÕES DE KOH E Na_2CO_3 NO DESENVOLVIMENTO DE REAÇÃO ÁLCALI-
AGREGADO EM CONCRETOS DE CIMENTO PORTLAND

PONTA GROSSA
2022

FELIPE HARTMAN POLLI

**EFEITO DA REALCALINIZAÇÃO QUÍMICA E ELETROQUÍMICA COM
SOLUÇÕES DE KOH E Na_2CO_3 NO DESENVOLVIMENTO DE REAÇÃO ÁLCALI-
AGREGADO EM CONCRETOS DE CIMENTO PORTLAND**

Dissertação apresentada como requisito principal para obtenção de título de mestre na área de degradação e meio ambiente do programa de Pós-Graduação em engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Pereira

PONTA GROSSA

2022

P773 Polli, Felipe Hartman
Efeito da realcalinização química e eletroquímica com soluções de KOH e Na₂CO₃ no desenvolvimento de reação álcali-agregado em concretos de cimento portland / Felipe Hartman Polli. Ponta Grossa, 2022.
133 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Pereira.

1. Reação álcali-sílica. 2. Reação álcali-agregado. 3. Realcalinização química. 4. Realcalinização eletroquímica. 5. Carbonatação. I. Pereira, Eduardo. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. III.T.

CDD: 620.11

FELIPE HARTMAN POLLI

**EFEITO DA REALCALINIZAÇÃO QUÍMICA E
ELETROQUÍMICA COM SOLUÇÕES DE KOH E Na_2CO_3 NO
DESENVOLVIMENTO DE REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO EM
CONCRETOS DE CIMENTO PORTLAND**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do título de mestre pela Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Engenharia e Ciência de Materiais, pela seguinte banca examinadora:

BANCA EXAMINADORA:

Eduardo Pereira

Prof. Doutor Eduardo Pereira – Orientador
Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Alfredo J. Zara

Prof. Doutor Alfredo José Zara
Doutor em Química (Físico-Química)
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Andressa Gobbi

Prof. Doutora Andressa Gobbi
Doutora em Engenharia Civil
Universidade Federal do Paraná

Ponta Grossa, 2022.

Dedico este trabalho aos meus pais Leila Hartman e José Angelo Polli e a minha irmã Karine Hartman Polli por sempre me apoiarem e confiarem em mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família, minha mãe Leila Hartman e minha irmã Karine Hartman Polli, por estarem sempre comigo, incentivando-me e apoiando.

Ao amigo e professor Dr. Eduardo Pereira pela confiança e dedicação em orientar.

A professora Patrícia Kruger pelo auxílio nas atividades laboratoriais.

Aos professores Elias Pereira e Alfredo José Zara pelos auxílios técnicos e científicos.

A Universidade Estadual de Ponta Grossa por me fornecer a infraestrutura necessária para a realização deste trabalho.

Aos funcionários da serralheira da UEPG que me ajudaram na confecção das formas.

Aos colegas de laboratório pelo companheirismo.

A Fundação Araucária pela concessão da bolsa de mestrado.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A corrosão do aço presente no concreto armado é uma das principais manifestações patológicas identificadas nas estruturas e técnicas de recuperação como a realcalinização química (REQ) e eletroquímica (ERA) têm sido utilizadas como medidas de prevenção ou recuperação. Ocorre que a reação álcali-sílica como efeito colateral da realcalinização não foi amplamente compreendida. Este trabalho tem o objetivo de complementar essa lacuna de conhecimento. Como a intenção do tratamento de realcalinização é aumentar o pH e incorporar álcalis ao concreto, esse procedimento pode aumentar a probabilidade de manifestar reações entre os álcalis e os agregados silicosos. Com o objetivo de avaliar este possível efeito colateral, foram moldados corpos de provas de concreto com agregados potencialmente reativos e potencialmente inócuos. Estes foram submetidos à carbonatação e realcalinização química e eletroquímica em soluções de hidróxido de potássio e carbonato de sódio. Foram escolhidas diferentes soluções com a intenção de comparar suas eficiências nos tratamentos e para verificar seu comportamento quanto ao desenvolvimento da RAA. Para a coleta de evidências foram utilizados os ensaios de potencial de corrosão, microscopia eletrônica de varredura, microscopia ótica, EDS, DRX e FRX. Com o potencial de corrosão foi possível analisar se os concretos de referência, carbonatados e realcalinizados estavam com alta ou baixa probabilidade de corrosão, e constatar a eficiência dos tratamentos em diminuir a probabilidade de corrosão após sua realização. Por meio de indicador de fenolftaleína no concreto foi possível observar a realcalinização e por análise visual notou-se a diminuição da corrosão das armaduras quando comparado com os concretos carbonatados que não foram tratados. As imagens em microscopia eletrônica e ótica permitiram constatar a degradação dos agregados e o aparecimento de gel na superfície dos mesmos, efeitos característicos da reação álcali-sílica, principalmente nos agregados reativos e nos concretos tratados com realcalinização eletroquímica, possivelmente devido a eletrólise da água nas proximidades da armadura, formando hidroxilas, as quais atacam os agregados silicosos. Com o presente trabalho, foi possível trazer mais dados do tratamento eletroquímico, quanto a sua eficiência e durabilidade, e evidências de possível aparecimento de reação álcali-sílica devido aos tratamentos de realcalinização, mostrando que esse efeito colateral ainda não pode ser desconsiderado.

Palavras chave: reação álcali-sílica; reação álcali-agregado; realcalinização química; realcalinização eletroquímica; carbonatação; corrosão; concreto.

ABSTRACT

The corrosion of the steel embedded in reinforced concrete is one of the main pathological manifestations identified in structures and recovery techniques such as chemical and electrochemical realkalinization have been used as prevention or recovery measures. It happens that the alkali-silica reaction as a side effect of realkalinization has not been widely understood. This work aims to fill this knowledge gap. As the realkalinization treatment is intended to increase the pH and incorporate alkali into the concrete, this procedure can increase the likelihood of manifesting reactions between the alkali and siliceous aggregates, in order to evaluate this possible side effect, concrete specimens were cast with potentially reactive and potentially harmless aggregates. These were subjected to carbonation and chemical and electrochemical realkalinization in potassium hydroxide and sodium carbonate solutions. Different solutions were chosen with the intention of comparing their efficiencies in the treatments and to verify their behavior regarding the development of AAR. For the collection of evidence, tests of corrosion potential, scanning electron microscopy, optical microscopy, EDS, XRD and XRF were used. With the corrosion potential, it was possible to analyze whether the reference, carbonated and realkalinized concretes had a high or low probability of corrosion, and to verify the efficiency of the treatments in reducing the probability of corrosion after their performance. By means of the phenolphthalein indicator in the concrete, it was possible to observe the realkalinization and by visual analysis it was noticed a decrease in the corrosion of the reinforcement when compared to the carbonated concretes that were not treated. The images in electron and optical microscopy allowed to verify the degradation of the aggregates and the appearance of gel on their surface, characteristic effects of alkali-silica reaction, mainly in reactive aggregates and in concretes treated with electrochemical realkalinization, possibly due to the electrolysis of water in the proximities of the reinforcement, forming hydroxyls, which attack the siliceous aggregates. With the present work, it was possible to bring more data from the electrochemical treatment, regarding its efficiency and durability, and evidence of the possible appearance of alkali-silica reactions due to realkalinization treatments, showing that this side effect cannot yet be disregarded.

Keywords: alkali-silica reaction; alkali-aggregate reaction; chemical realkalisation; electrochemical realkalisation; carbonation; corrosion; concrete.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Gel preenchendo os poros da amostra.	19
Figura 2 – Eflorescência e exsudação de gel álcali-sílica na superfície do concreto de fundação de uma ponte de 25 anos de idade.	20
Figura 3 - Lei da evolução dos custos das intervenções.	22
Figura 4 - Distribuição relativa da incidência de manifestações patológicas em estruturas de concreto.	23
Figura 5 – Diagrama de Pourbaix de equilíbrio termodinâmico (Fe-H ₂ O; 25 °C).	27
Figura 6 – Representação esquemática da difusão de CO ₂ nas situações de poro seco (a), poro saturado (b) e poro parcialmente preenchido por água (c).	30
Figura 7 – Variação da profundidade de carbonatação em função do tempo e da relação água/cimento.	31
Figura 8 – Célula de corrosão em concreto armado.	35
Figura 9 - Volume relativo do ferro e seus óxidos.	36
Figura 10– Deterioração da corrosão das armaduras. (a) Penetração de agentes agressivos; (b) fissuração devido às forças de expansão dos produtos de corrosão; (c) lascamento do concreto e corrosão acentuada e; (d) redução significativa da seção da armadura.	36
Figura 11 – Esquema de realcalinização química.	38
Figura 12 – Esquema simplificado do método de realcalinização eletroquímica.	38
Figura 13 – Evolução da realcalinização eletroquímica da estrutura de concreto armado ao longo do tratamento.	39
Figura 14 - Bloco de fundação com padrão de fissuração típico de RAA.	42
Figura 15 – Estrutura química da sílica. a) Cristalina, b) Amorfa.	45
Figura 16 – Formação de grupos silanóis na superfície da sílica.	46
Figura 17 – Ataque aos grupos silanóis pelas hidroxilas e balanceamento pelos íons alcalinos.	46
Figura 18 - Ruptura das ligações do grupo siloxanos pelas hidroxilas.	47
Figura 19 – Estrutura do gel.	48
Figura 20 – Mecanismo de ataque dos íons K ⁺ , Na ⁺ e Ca ⁺⁺ . (a) Opala original; (b) troca dos prótons por álcalis e/ou íons de cálcio na superfície dos grupos silanóis; (c) ataque dos álcalis as ligações internas de Si-O; (d) troca dos prótons por íons alcalinos nos	

grupos silanóis internos; (e) troca dos íons alcalinos por íons de cálcio (formação do complexo cal-álcali-sílica não expansivo).....	48
Figura 21 – Modelo idealizado para representar a indução de fissuras.	50
Figura 22 – Esquema do programa experimental.	57
Figura 23 – DRX do cimento.	59
Figura 24 – Relógio comparador utilizado para aferir expansões, (a) relógio comparador com barra de calibração, (b) relógio comparador medindo a expansão de uma barra de argamassa.	61
Figura 25 – Modelo de corpo de prova para os ensaios eletroquímicos.	62
Figura 26 – Forma dos corpos de prova prismáticos com dimensões de 12 x 12 x 4 cm.	62
Figura 27 – Corpo de prova carbonatado após dezesseis dias na autoclave.	64
Figura 28 - Princípio da realcalinização eletroquímica.	64
Figura 29 – Fonte Minipa modelo MPS-33.	65
Figura 30 – Malha de aço inoxidável (ânodo).....	66
Figura 31 – Sistema montado para realcalinização eletroquímica.	66
Figura 32 – Montagem do sistema para determinar o potencial de corrosão da armadura.....	67
Figura 33 – Exemplo de corpo de prova totalmente realcalinizado.	69
Figura 34 – Curva granulométrica dos agregados A e D.	74
Figura 35 – Composição mineralógica obtida por DRX dos agregados. (a) pedreira A; (b) pedreira D.	75
Figura 36 - Comparação de expansões entre as barras de argamassa com agregados das diferentes Pedreiras, de acordo com o limite da NBR 15577-1 (ABNT, 2018). ..	76
Figura 37 – Potencial de corrosão das barras de aço nos concretos realcalinizados eletroquimicamente em carbonato de sódio: (a) com agregado inócuo; (b) com agregado potencialmente reativo.	78
Figura 38 – Ensaio de fenolftaleína após RAE em carbonato de sódio do concreto A (a) e D (b).....	79
Figura 39 - Ensaio de fenolftaleína 329 dias após RAE em carbonato de sódio. (a) concreto A realcalinizado eletroquimicamente em carbonato de sódio; (b) concreto D realcalinizado eletroquimicamente em carbonato de sódio; (c) concreto A não carbonatado, (d) concreto D não carbonatado.	79

Figura 40 – Situação das armaduras 329 dias após o fim da realcalinização eletroquímica em carbonato de sódio do concreto A (a) e D (b).	80
Figura 41 - Difratoogramas do concreto A, com agregado inócuo: (a) não carbonatado, (b) carbonatado, (c) realcalinizado eletroquimicamente em carbonato de sódio.....	81
Figura 42 – Difratoogramas do concreto D, com agregado potencialmente reativo: (a) não carbonatado, (b) carbonatado, (c) realcalinizado eletroquimicamente em carbonato de sódio.....	82
Figura 43 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de concreto A (a) carbonatado, (b) realcalinizado eletroquimicamente em carbonato de sódio. ..	83
Figura 44 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura e EDS da amostra de concreto A realcalinizado eletroquimicamente em carbonato de sódio.....	84
Figura 45 – Imagens de microscopia ótica do concreto A realcalinizado eletroquimicamente em carbonato de sódio.....	85
Figura 46 – Microscopia eletrônica do concreto D (a) carbonatado e (b) realcalinizado eletroquimicamente em carbonato de sódio.....	85
Figura 47 – Imagem ampliada do agregado D presente no concreto realcalinizado eletroquimicamente em carbonato de sódio com setas indicando alguns pontos de gretagem.	86
Figura 48 – Imagem de microscopia ótica do concreto D realcalinizado eletroquimicamente em carbonato de sódio.....	86
Figura 49 - Potencial de corrosão do aço presentes nos concretos realcalinizados quimicamente em carbonato de sódio. (a) concreto A; (b) concreto D.....	87
Figura 50 – Ensaio de fenolftaleína 25 (a), 41 (b) e 54 dias (c) após o início do tratamento de realcalinização química em carbonato de sódio.....	88
Figura 51 - Ensaio de fenolftaleína nos concretos não carbonatados. (a) Concreto A; (b) concreto D.....	88
Figura 52 - Ensaio de fenolftaleína 17 dias após o fim da RAQ em carbonato de sódio. (a) Concreto A; concreto (D).	89
Figura 53 - DRX do concreto A (a) não carbonatado, (b) carbonatado, (c) realcalinizado quimicamente em carbonato de sódio.....	89
Figura 54 – Difratoograma de raios X do concreto D (a) não carbonatado, (b) carbonatado, (c) realcalinizado quimicamente em carbonato de sódio.....	90

Figura 55 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de concreto (a) carbonatado, (b) realcalinizado quimicamente em carbonato de sódio.	91
Figura 56 – Imagens de microscopia ótica das amostras de concreto A realcalinizadas quimicamente em carbonato de sódio.....	92
Figura 57 – Imagens de microscopia ótica de um poro no concreto A realcalinizado quimicamente em carbonato de sódio.....	92
Figura 58 – Microscopia eletrônica do concreto D (a) não carbonatado, (b) carbonatado e (c) realcalinizado quimicamente em carbonato de sódio.	93
Figura 59 – Imagem de microscopia eletrônica do concreto D realcalinizado quimicamente em carbonato de sódio.....	93
Figura 60 – Ensaio de fenolftaleína 307 dias após o fim da realcalinização química em carbonato de sódio. (a) concreto A realcalinizado quimicamente em carbonato de sódio; (b) concreto D realcalinizado quimicamente em carbonato de sódio; (c) concreto A não carbonatado; (d) concreto D não carbonatado.....	94
Figura 61 – Situação das armaduras 307 dias após o fim da realcalinização química em carbonato de sódio do concreto A (a) e D (b).....	94
Figura 62 – Comparação entre o ensaio de fenolftaleína dos concretos realcalinizados eletroquimicamente com os realcalinizados quimicamente em carbonato de sódio. (a) concreto A realcalinizado eletroquimicamente em carbonato de sódio; (b) concreto D realcalinizado eletroquimicamente em carbonato de sódio; (c) concreto A realcalinizado quimicamente em carbonato de sódio; (d) concreto D realcalinizado quimicamente em carbonato de sódio.....	95
Figura 63 – Comparação entre as armaduras dos concretos A (a) e D (b) que foram realcalinizados eletroquimicamente e quimicamente em carbonato de sódio	96
Figura 64 – Microscopia do concreto A realcalinizado eletroquimicamente (a) e quimicamente (b) com o concreto D realcalinizado eletroquimicamente (c) e quimicamente (d) em carbonato de sódio.	97
Figura 65 - Potencial de corrosão das barras de aço presentes nos concretos realcalinizados eletroquimicamente em hidróxido de potássio. (a) concreto A; (b) concreto D.....	98
Figura 66 – DRX do concreto A (a) não carbonatado, (b) carbonatado e (c) realcalinizado eletroquimicamente em hidróxido de potássio.....	99

Figura 67 – DRX do concreto D (a) não carbonatado, (b) carbonatado, (c) realcalinizado eletroquimicamente em hidróxido de potássio.....	100
Figura 68 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de concreto A (a) carbonatado, (b) realcalinizado eletroquimicamente em hidróxido de potássio (KOH).	101
Figura 69 – Formações encontradas na amostra de concreto A realcalinizado eletroquimicamente em hidróxido de potássio.	101
Figura 70 – Microscopia óptica do concreto A que passou por RAE em hidróxido de potássio.....	102
Figura 71 – Microscopia eletrônica do concreto D (a) não carbonatado, (b) carbonatado e (c) realcalinizado eletroquimicamente em hidróxido de potássio.....	102
Figura 72 – Microscopia óptica do concreto D em RAE em hidróxido de potássio. ..	103
Figura 73 – Ensaio de fenolftaleína logo após o fim da realcalinização eletroquímica em hidróxido de potássio do concreto A (a) e D (b).	103
Figura 74 – Ensaio de fenolftaleína 348 dias após o fim da realcalinização eletroquímica em hidróxido de potássio do concreto A (a) e D (b).....	103
Figura 75 – Situação das armaduras 348 dias após o fim do tratamento eletroquímico em hidróxido de potássio do concreto A (a) e D (b).	104
Figura 76 – Potencial de corrosão dos concretos em RAQ com hidróxido de potássio. (a) concreto A; (b) concreto D.	104
Figura 77 – Ensaio de fenolftaleína logo após RAQ em hidróxido de potássio.	105
Figura 78 – Ensaio de fenolftaleína 46 dias após o final do tratamento de realcalinização química em hidróxido de potássio.	105
Figura 79 – Difratoograma de raios X do concreto A (a) não carbonatado, (b) carbonatado, (c) realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio.	106
Figura 80 - DRX do concreto D (a) não carbonatado, (b) carbonatado, (c) realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio.	107
Figura 81 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de concreto A (a) carbonatado, (b) realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio.....	108
Figura 82 – EDS da amostra de concreto A realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio.....	109
Figura 83 – Microscopia eletrônica do concreto D (a) não carbonatado, (b) carbonatado e (c) realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio.	110

Figura 84 – Imagens de microscopia ótica de um poro do concreto D realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio.	110
Figura 85 – Imagem de microscopia ótica da zona de transição matriz/agregado do concreto D realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio.	111
Figura 86 – Comparação entre os concretos A e D realcalinizados quimicamente em hidróxido de potássio e os não carbonatados 336 dias após o fim do tratamento. (a) concreto A realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio; (b) concreto D realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio; (c) concreto A não carbonatado; (d) concreto D não carbonatado.	111
Figura 87 – Situação das armaduras 336 dias após o fim do tratamento químico em hidróxido de potássio do concreto A (a) e D (b).	112
Figura 88 – Comparação entre a situação das armaduras dos concretos A (a) e D (b) realcalinizados quimicamente e eletroquimicamente em hidróxido de potássio.....	113
Figura 89 – Comparação do ensaio de fenolftaleína entre o concreto realcalinizado quimicamente e eletroquimicamente em hidróxido de potássio. (a) concreto A realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio; (b) concreto D realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio; (c) concreto A realcalinizado eletroquimicamente em hidróxido de potássio; (d) concreto D realcalinizado eletroquimicamente em hidróxido de potássio.	114
Figura 90 – Comparação por MEV entre o concreto A realcalinizado eletroquimicamente (a), quimicamente (b) com o concreto D realcalinizado eletroquimicamente (c) e quimicamente (d) em hidróxido de potássio.....	115
Figura 91 – Resultados de resistência à compressão dos concretos.....	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Expansão da reação álcali-agregado depois de um ano de estocagem das amostras a 38 °C e 100% de umidade relativa (mm/m)	53
Tabela 2 – FRX do cimento.....	58
Tabela 3 – Caracterização física e química do cimento CP-II-F 32.....	60
Tabela 4 – Corpos de prova que foram moldados para carbonatação, realcalinização química e eletroquímica e soluções utilizadas.	63
Tabela 5 – Concentrações das soluções utilizadas na realcalinização dos corpos de prova.	66
Tabela 6 – Critérios de avaliação da corrosão através de medidas de potencial de corrosão.	68
Tabela 7 – Características dos indicadores utilizados para verificação das frentes de carbonatação e realcalinização.	68
Tabela 8 – Número de corpos de prova cilíndricos de 5 x 10 cm que foram moldados para o ensaio de resistência à compressão.	71
Tabela 9 – Corpos de prova cilíndricos de 5 x 10 cm que foram moldados para ensaio de absorção capilar.	72
Tabela 10 – Características físicas dos agregados graúdos e suas respectivas normativas.....	73
Tabela 11 - Características físicas dos agregados miúdos.	74
Tabela 12 - Caracterização química dos agregados por FRX (%).	75
Tabela 13 - Caracterização química elementar dos agregados por FRX (%).	75
Tabela 14 – Resistência à compressão dos concretos nas idades de 7 e 28 dias....	77
Tabela 15 – FRX dos concretos não carbonatados, carbonatados e realcalinizados eletroquimicamente em carbonato de sódio.....	81
Tabela 16 - FRX dos concretos não carbonatados, carbonatados e realcalinizados quimicamente em carbonato de sódio.....	90
Tabela 17 – FRX dos concretos não carbonatados, carbonatados e realcalinizados eletroquimicamente em hidróxido de potássio.	100
Tabela 18 – Resultado do ensaio de FRX para os concretos não carbonatados, carbonatados e realcalinizados quimicamente em hidróxido de potássio.	108

Tabela 19 – Comparação por FRX entre a realcalinização eletroquímica e química em hidróxido de potássio.	114
Tabela 20 – Diferença de tempo de realcalinização química entre as soluções de carbonato de sódio e hidróxido de potássio.	116
Tabela 21 - Comparação do ensaio de fenolftaleína dos concretos realcalinizados quimicamente em carbonato de sódio e hidróxido de potássio com o concreto de referência.	117
Tabela 22 – Corpos de prova moldados para ensaio de absorção capilar.....	119
Tabela 23 – Média dos resultados de absorção capilar em g/cm ²	119
Tabela 24 – Resultados de absorção por capilaridade e teste de Tukey.	120
Tabela 25 – Resumo das principais evidências de possível reação álcali-sílica encontradas em MEV.....	122
Tabela 26 - Resumo das principais evidências de possível reação álcali-sílica encontradas por microscopia ótica.....	123

LISTA DE SIMBOLOS E SIGLAS

a/c – Água/cimento

ABNT - Associação brasileira de normas técnicas.

ASTM – American society for testing and materials standards.

C-H – Hidróxido de cálcio.

CP – Corpo de prova.

C-S-H - Silicato de cálcio hidratado.

DMC – Dimensão máxima característica.

DRX - Difração de raios X.

ECS – Eletrodo de calomelano saturado.

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva.

E.E.C. – Extração eletroquímica de cloretos.

ESC - Eletrodo de cobre/sulfato de cobre.

FRX - Fluorescência de raios X.

MEV – Microscópio eletrônico de varredura.

MPa – Megapascaus.

NBR – Norma brasileira aprovada pela associação brasileira de normas técnicas.

NM – Norma Mercosul.

pH - Potencial hidrogeniônico.

RAA - Reação álcali agregado.

RAC - Reação álcali carbonato.

RAE – Realcalinização eletroquímica.

RAS - Reação álcali sílica ou silicato.

RAQ – Realcalinização química.

UR – Umidade relativa;

ZT – Zona de transição pasta/ agregado.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	OBJETIVOS	20
1.1.1	Objetivo geral	20
1.1.2	Objetivos específicos	21
1.2	JUSTIFICATIVA	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1	CONCRETO ARMADO E A PASSIVAÇÃO DA ARMADURA	25
2.2	CARBONATAÇÃO NO CONCRETO E PERDA DA PASSIVAÇÃO	28
2.3	REALCALINIZAÇÃO	37
2.3.1	Realcalinização química	37
2.3.2	Realcalinização eletroquímica	38
2.4	REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO	41
2.4.1	Reação álcali-sílica	44
2.4.2	Influência da realcalinização na reação álcali-sílica	51
3	METODOLOGIA	56
3.1	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	56
3.2	VARIÁVEIS DE ESTUDO	57
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E PRODUÇÃO DO CONCRETO ..	58
3.4	CARBONATAÇÃO	63
3.5	REALCALINIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	64
3.6	REALCALINIZAÇÃO QUÍMICA	67
3.7	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO	67
3.7.1	Potencial de corrosão	67
3.7.2	Indicadores de Ph	68

3.7.3	Microscopia eletrônica de varredura e óptica.....	69
3.7.4	DRX e FRX	69
3.7.5	Resistência à compressão	70
3.7.6	Absorção capilar	71
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS AGREGADOS	73
4.2	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	76
4.3	REALCALINIZAÇÃO QUÍMICA E ELETROQUÍMICA EM SOLUÇÃO DE NA ₂ CO ₃	77
4.3.1	Considerações sobre a realcalinização eletroquímica <i>versus</i> realcalinização química e a formação de reações álcali-agregado.....	94
4.4	REALCALINIZAÇÃO QUÍMICA E ELETROQUÍMICA EM SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO.....	97
4.4.1	Considerações sobre a realcalinização eletroquímica <i>versus</i> realcalinização química e a formação de reações álcali-agregado em solução de KOH.....	112
4.5	CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE OS TRATAMENTOS COM NA ₂ CO ₂ VERSUS KOH.....	115
5	CONCLUSÃO	125
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	126
	REFERÊNCIAS.....	127

1 INTRODUÇÃO

O concreto é um dos materiais mais utilizados do mundo e teve seu uso popularizado para execução de estruturas por sua resistência à água, pela sua facilidade em adquirir diferentes formas quando em seu estado fresco e pelo seu baixo custo comparado a outros materiais como o aço (MEHTA; MONTEIRO, 2008). Apesar de aparentemente durável, sofre interações ambientais, as quais causam mudanças na sua microestrutura e em suas propriedades mecânicas.

A durabilidade do concreto tem sido questionada devido a estruturas bem dimensionadas e executadas estarem sofrendo deterioração (VALDUGA, 2002). Estima-se que aproximadamente 40% dos recursos da indústria da construção têm sido utilizados para reparo e manutenção em países industrialmente desenvolvidos (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Os processos de deterioração podem ser classificados entre físicos e químicos, sendo os físicos: desgaste superficial devido à abrasão, erosão ou cavitação; e fissuração devida à cristalização de sais nos poros do concreto, carregamento estrutural e exposição a temperaturas extremas. Entre os químicos tem-se: lixiviação da pasta de cimento por soluções ácidas, reação expansiva devido ao ataque por sulfato, reação álcali-agregado, penetração de cloretos, carbonatação e corrosão da armadura (VALDUGA, 2002; MEHTA; MONTEIRO, 2008; PEREIRA, 2015).

Na prática dificilmente a degradação terá uma única causa, pois as causas físicas e químicas estão interligadas e se reforçam mutuamente, dificultando a identificação de um ou outro processo independentemente (MEHTA; MONTEIRO, 2008; PEREIRA, 2015).

O concreto protege o aço da corrosão devido a formação espontânea da película de passivação, a qual é formada sobre a superfície do aço em meios alcalinos, como o concreto. Porém fenômenos como penetração de cloretos e carbonatação podem degradar a película, causando início da corrosão quando o aço está em contato com umidade e oxigênio (ELSENER *et al.*, 1997).

Para reparar o problema da corrosão pode-se substituir o concreto carbonatado e/ou contaminado por cloretos por concreto novo, porém essa técnica apresenta uma série de desvantagens e em alguns casos não é possível executá-la

devido aos requisitos de resistência estática. Para contornar esse problema, métodos eletroquímicos e químicos têm sido desenvolvidos para tratar o aço dentro do concreto, esses métodos promovem a repassivação da armadura, seja pela extração de cloretos ou pelo aumento da alcalinidade, além de serem não destrutivos, limitam barulhos ao mínimo, e apenas alteram ligeiramente a superfície do concreto (ELSENER *et al.*, 1997; MIETZ, 1998).

Segundo Mietz (1998), a RAE e a extração de cloretos podem causar efeitos colaterais prejudiciais, como: reação álcali-sílica, redução da aderência entre o aço e concreto, e fragilização por hidrogênio. A RAS é mais preocupante para a realcalinização, pois utiliza eletrólitos alcalinos, os quais não são utilizados na extração de cloretos.

As reações álcali-agregado ocorrem devido a presença de fases reativas nos agregados, estas reações são agressivas à durabilidade de estruturas de matriz cimentícia e de difícil diagnóstico, pois pode levar anos para serem percebidas macroscopicamente por meio de exsudações e fissuras (PEREIRA, 2018).

As reações que ocorrem entre a fase reativa do agregado e os álcalis geram um gel higroscópico, esse é viscoso e atrai moléculas de água, expandindo-se, conseqüentemente gera tensões internas no concreto, as quais podem ser suficientes para ocasionar fissuras em mapa. O gel também pode exsudar para a superfície do concreto e causar manchas.

Na Figura 1 é possível perceber a presença de gel no interior dos poros do concreto. Na Figura 2 pode-se observar um caso real em que o gel exsudou para a superfície do concreto e causou manchas e fissuras na fundação de uma ponte com 25 anos de idade.

Figura 1 – Gel preenchendo os poros da amostra.



Fonte: (HASPARYK, 2012).

Figura 2 – Eflorescência e exsudação de gel álcali-silica na superfície do concreto de fundação de uma ponte de 25 anos de idade.



Fonte: (THOMAS *et al.*, 2013).

As reações álcali-agregado são espontâneas, uma vez iniciadas elas não podem ser paradas, sendo os reparos apenas paliativos. Segundo alguns autores como Vieira *et al.* (1996) e Valduga (2002), a prevenção é a melhor forma de evitar os danos relacionados a RAA.

A realcalinização tem por objetivo reestabelecer o pH do concreto e conseqüentemente interromper a corrosão do aço pela reconstrução da película passivadora. Porém existem suspeitas de que a realcalinização seja capaz de gerar RAA, as quais são prejudiciais a estrutura. Além de abrirem fissuras que permitem a entrada de agentes agressivos, como os cloretos e o gás carbônico, os quais despassivariam novamente o aço, inviabilizando o tratamento. Portanto o estudo da realcalinização e RAA em conjunto busca trazer segurança no momento da aplicação do tratamento eletroquímico, evitando gerar ainda mais problemas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral desta pesquisa é analisar a influência da realcalinização nas reações álcali-agregado em concretos de cimento Portland.

1.1.2 Objetivos específicos

- ✓ Investigar a ocorrência de reação álcali-agregado em concretos que passaram por realcalinização;
- ✓ Investigar se a realcalinização é capaz de causar reações entre álcalis e agregados considerados inócuos pela norma NBR 15577 (2018);
- ✓ Verificar a influência de diferentes soluções eletrolíticas de hidróxido de potássio (KOH) e carbonato de sódio (Na_2CO_3) utilizadas na realcalinização na evolução de reações álcali-agregado;
- ✓ Verificar a influência da produção de hidroxilas por eletrólise da água na reação álcali-sílica.

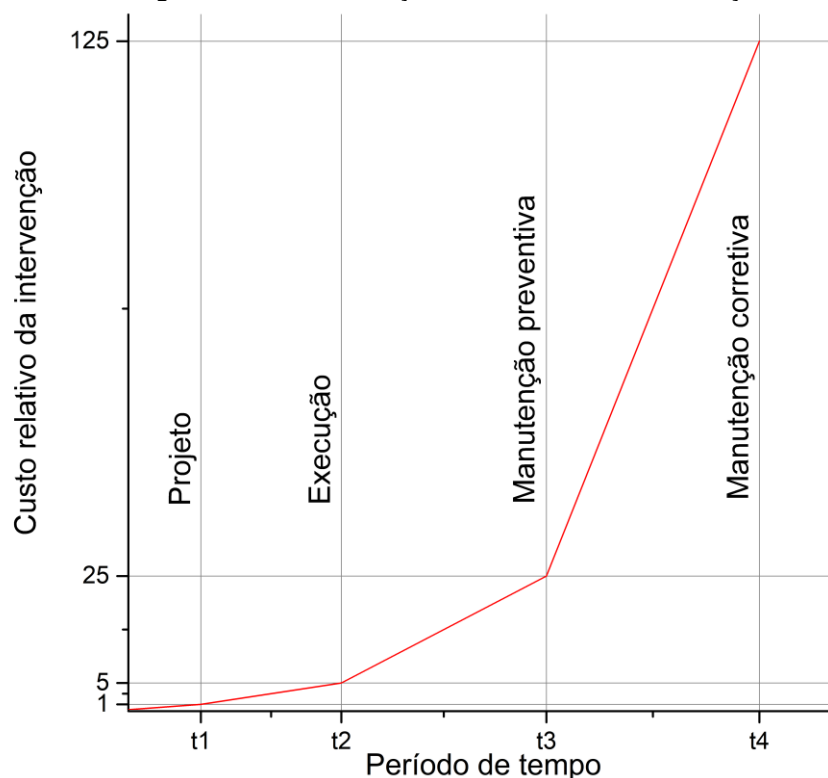
1.2 JUSTIFICATIVA

Estruturas de concreto armado possuem vida longa em serviço. Porém é necessário que condições sejam atendidas para que elas mantenham sua qualidade, podendo-se citar: solicitações mecânicas devem ser inferiores as resistências nominais, tanto as internas quanto as externas; insumos devem ser compatíveis com o meio no qual estão inseridos; a relação água/aglomerante hidráulico deve ser baixa; os agregados devem ser pouco reativos e de preferência inócuos (PEREIRA, 2015).

Caso essas condições não sejam atendidas, as manifestações patológicas poderão se iniciar. Elas podem se manifestar durante a execução ou uso da estrutura, geralmente identificadas no último caso, pois se trata de um período de tempo mais longo, dificultando também a identificação precoce da manifestação patológica.

Quanto antes os problemas patológicos forem tratados, mais duráveis, mais fáceis de executar, e mais econômicas serão as correções. Apesar de rotineiramente a lei de Sitter ser aplicada para casos de corrosão em armadura, esta tem sido adotada como um padrão geral para casos de intervenções, onde prevê um custo crescente para as intervenções de correções a uma progressão geométrica de razão 5, como mostrado na Figura 3, sendo possível perceber que uma correção na fase de projeto tem um custo 125 vezes menor que na fase de manutenção corretiva, fase em que as manifestações patológicas já estão aparecendo.

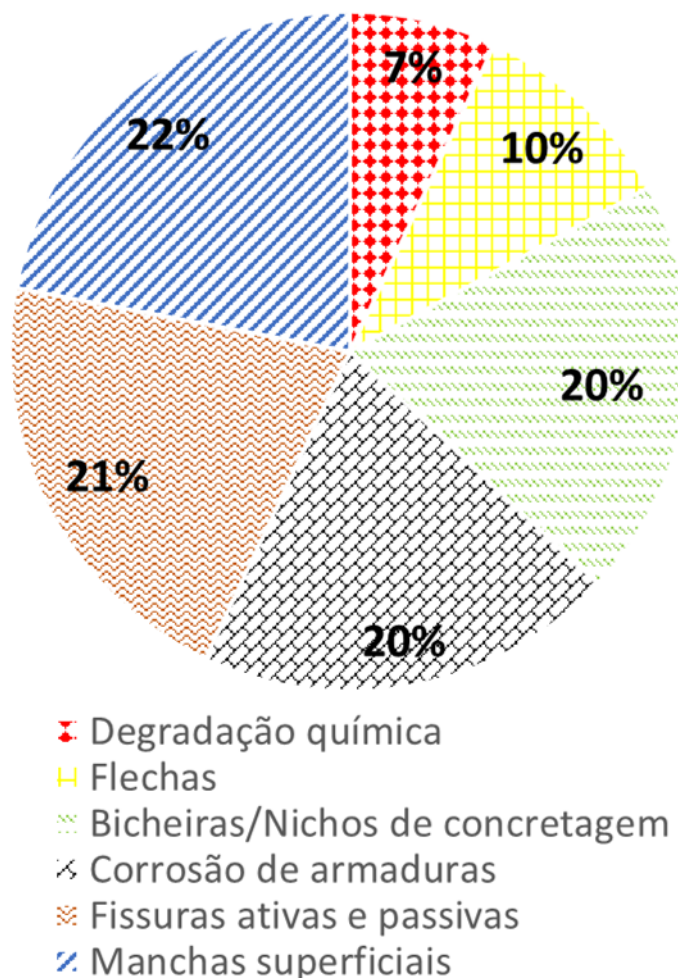
Figura 3 - Lei da evolução dos custos das intervenções.



Fonte: Adaptado de Helene (1992).

Conhecer o ambiente em que a estrutura estará exposta também ajuda na prevenção de processos de degradação, pois, por exemplo, para que o gel da reação álcali-agregado expanda é necessário umidade relativa superior a 80%. Caso a expansão do gel ocorra, podem surgir fissuras no concreto, as quais permitem a entrada de agentes agressivos até a armadura, causando outro problema muito comum nas estruturas de concreto armado, a corrosão do aço. Pode-se ver pela Figura 4 que a corrosão representa cerca de 20% dos problemas nesse tipo de estrutura.

Figura 4 - Distribuição relativa da incidência de manifestações patológicas em estruturas de concreto.



Fonte: Adaptado de Helene (1992).

A realcalinização, uma técnica de restauração do pH natural do concreto, é uma alternativa para recuperar estruturas com problemas de corrosão, ela interrompe e previne a corrosão provocada pela carbonatação, evita os altos custos dos reparos tradicionais e elimina fatores que causam a carbonatação e a corrosão (MIETZ, 1998). Porém argumenta-se que a realcalinização pode ter como efeito colateral as reações álcali-agregado, pois ela aumenta o pH da solução dos poros do concreto, fornece íons alcalinos, hidroxilas e umidade. A literatura disponível não tem um consenso sobre o assunto, possuindo trabalhos que defendem que a realcalinização não causa RAA (ANDRADE *et al.*, 1997; MILLER, 1998; AL-KADHIMI *et al.*, 1999; HABOUBI, 2000), e outros que recomendam cuidado no uso de realcalinização em estruturas com agregados reativos (MIETZ, 1998; GONÇALVES *et al.*, 2003; SIMS, POOLE, 2017).

Caso a realcalinização gere RAA, o tratamento traria mais problemas, além de poder acelerar a corrosão pela abertura de fissuras no concreto. Portanto esta

pesquisa se propõe a verificar qual é a influência da realcalinização nas RAA em concretos contendo agregados reativos e inócuos, classificados de acordo com a NBR 15577-1 (2018). Também serão utilizadas diferentes soluções eletrolíticas para analisar qual traz menos efeitos colaterais relacionados a RAA. Buscando-se, por fim, poder verificar se a realcalinização pode ou não ser utilizada em estruturas contendo agregados potencialmente reativos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão discutidos os principais conceitos relativos à corrosão de armaduras no concreto armado, ao processo de carbonatação, à realcalinização e à reação álcali-sílica. Esses processos estão interligados pois a película passivadora que protege o aço da corrosão depende da alcalinidade do concreto e a carbonatação diminui o pH da solução aquosa dos poros do concreto. No caso da frente de carbonatação atingir a armadura de aço, a realcalinização pode ser utilizada para restaurar as características de estabilidade da estrutura e a reação álcali-sílica podem ser uma consequência da realcalinização.

Também será abordado aspectos relativos as reações álcali-agregado, pois além delas poderem ser causadas pela realcalinização, elas geram fissuras que aceleram os processos de degradação no concreto e conseqüentemente reduzem o tempo de início da corrosão da armadura.

2.1 CONCRETO ARMADO E A PASSIVAÇÃO DA ARMADURA

O concreto é um material multifásico, composto em seu estado endurecido, principalmente por uma fase agregado, fase pasta, zona de transição pasta/ agregado (ZT) e os vazios presentes na microestrutura. A fase pasta e ZT são oriundas dos processos de hidratação dos aglomerantes utilizados na fabricação do concreto, sendo o cimento Portland o mais comum, além de adições minerais.

No estado endurecido, após processo de hidratação dos compostos anidros, os principais compostos são os cristais aciculares de sulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita e monossulfoaluminato) formados primeiramente como resultado das combinações entre o cálcio, o sulfato, o aluminato e os íons hidroxila; a portlandita, cristais prismáticos de hidróxido de cálcio e; cristais fibrilares de silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Alguns grãos de clínquer podem não sofrer hidratação, ficando em estado anidro dentro da pasta de cimento endurecida (MEHTA; MONTEIRO, 2008). Os produtos de hidratação do cimento são distribuídos heterogeneamente na matriz da pasta de cimento e na zona de transição, com diferentes tipos e quantidades de fases sólidas.

O concreto no estado endurecido apresenta resistência satisfatória à compressão para a maioria das aplicações. Por outro lado, sua resistência à tração

apresenta aproximadamente 10% de sua resistência à compressão, valor considerado insuficiente para sua aplicação na maioria das estruturas. Para aumentar a resistência dos elementos de concreto submetidos à tração, é importante associá-lo a um material resistente a essa solicitação, como o aço. Assim o concreto e o aço trabalham conjuntamente, devido às forças de aderência entre a superfície deles. Essa aderência permite que o concreto armado funcione como elemento estrutural (CARVALHO, FIGUEIREDO FILHO, 2015).

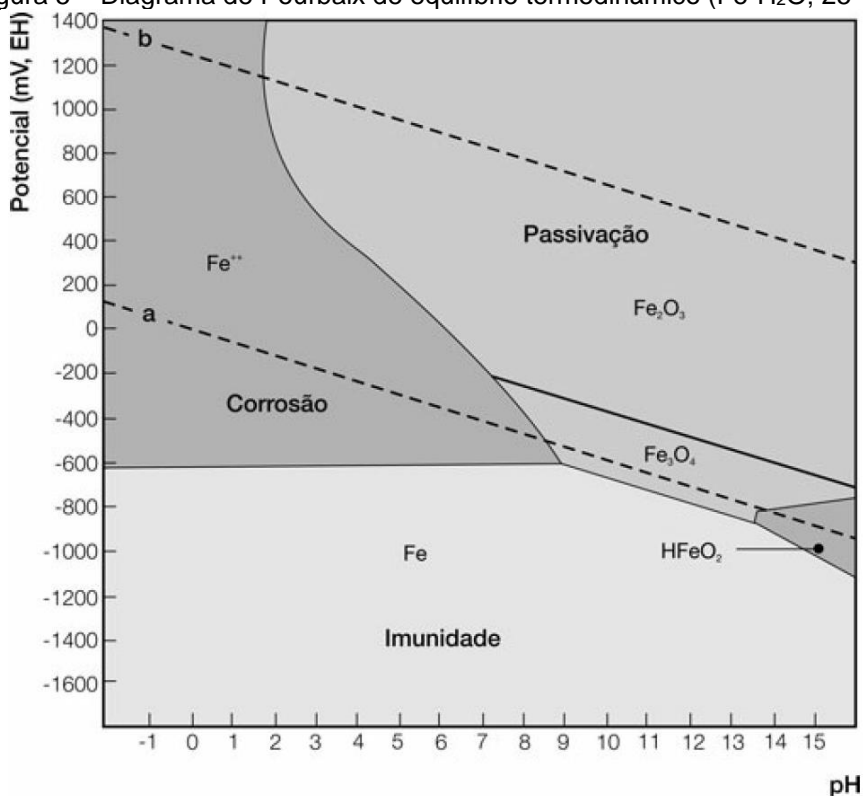
Além destes benefícios da união do concreto com o aço, em princípio, o concreto protege e passiva a armadura contra o processo corrosivo, através de uma barreira física ao ingresso de agentes externos, e uma proteção química garantida pela alta alcalinidade da solução dos poros do concreto, de aproximadamente pH 12,5 (BOHDANOWICZ, 1999; RIBEIRO, 2014), oriundas de eletrólitos presentes na estrutura porosa do concreto.

Os eletrólitos da estrutura porosa do concreto são principalmente uma solução saturada de Ca(OH)_2 (pH = 12,6), resultante da hidratação dos silicatos de cálcio (C_3S e C_2S) do cimento Portland, juntamente com a presença de cátions alcalinos (K^+ e Na^+) advindos da matéria prima do cimento, os quais podem aumentar o pH do meio para até 14 (ANDRADE *et al.*, 1995; MEHTA; MONTEIRO, 2008; RIBEIRO *et al.*, 2014).

Pelo diagrama de Pourbaix, mostrado na Figura 5, sabendo-se o potencial do ferro e o pH do meio é possível identificar as regiões de corrosão, passivação e imunidade do sistema ferro-água a 25 °C. Pode-se perceber que o ferro imerso em um meio com pH superior a 9, caso do concreto em condições normais, está protegido da corrosão dentro da faixa usual de potencial de corrosão do ferro no concreto (+100 mV a -400 mV), pois forma-se uma película impermeável e fortemente aderente de óxido de ferro (Fe_3O_4) na superfície da armadura. Essa película é estável na ausência de íons cloreto e em pH altamente alcalino (MEHTA; MONTEIRO, 2008; ARAÚJO, 2009; RIBEIRO, 2014). A formação de Fe_3O_4 está representada na Equação (1).



Figura 5 – Diagrama de Pourbaix de equilíbrio termodinâmico (Fe-H₂O; 25 °C).



Fonte: (Pourbaix, 1972 apud RIBEIRO *et al.*, 2014).

Sobre o estado de passivação do ferro duas observações são importantes (FONTANA, GREENE, 1978 apud FREIRE, 2005):

- No estado passivo, a velocidade de corrosão é muito baixa. A variação da velocidade de corrosão do estado ativo para o passivo é na ordem de 10^4 a 10^6 vezes menor;
- A película passivadora oferece uma possibilidade única para a redução da corrosão, porém deve ser utilizado com precaução, pois ela é instável e sujeita à danos (trincas e riscos). A película tem uma espessura média de 30 nm.

Poursaee e Hansson (2007) tentaram determinar o tempo necessário para a formação da película passivadora de uma barra de aço em dois sistemas diferentes. Um desses sistemas era uma argamassa de cimento Portland, com traço 1:3 e a/c 0,45, o outro era uma solução com a mesma composição da água dos poros do concreto. Porém eles concluíram que as armaduras no primeiro sistema não conseguem chegar à faixa de probabilidade de corrosão inferior a 5% (>-200 mV vs

ESC), ficando na faixa de incerteza, já os do primeiro sistema conseguiram chegar em aproximadamente 7 dias. Araújo (2004) conseguiu atingir um potencial de corrosão na faixa de risco inferior a 5% de probabilidade de corrosão em 130 dias para um concreto com cimento Portland tipo II-Z com relação a/c de 0,40.

Os principais agentes agressivos e que causam despassivação da armadura do concreto são: gás carbônico, íons sulfato e cloretos, e reação álcali-agregado (RIBEIRO *et al.*, 2014). O gás carbônico é o agente responsável pela carbonatação do concreto.

2.2 CARBONATAÇÃO NO CONCRETO E PERDA DA PASSIVAÇÃO

Em determinadas condições, a alcalinidade no interior do concreto pode ser reduzida, podendo ocorrer pela penetração de substâncias ácidas, como: gás carbônico, dióxido de enxofre (SO₂), e gás sulfídrico (H₂S) e a reação delas com os hidróxidos alcalinos (CAZMIERCZAK e HELENE, 1993 apud RIBEIRO, 2014).

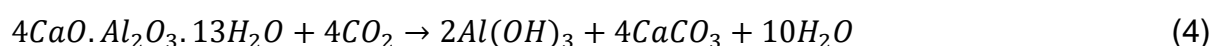
A carbonatação é o processo de neutralização da solução intersticial alcalina no interior dos compósitos cimentícios por ação do gás carbônico. O CO₂ ao se diluir na solução dos poros do concreto forma o ácido carbônico (H₂CO₃). Este reage com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂ ou CH) gerando carbonato de cálcio (CaCO₃) (pH ≅ 9) e água. O carbonato de cálcio não deteriora o concreto, porém reduz o seu pH devido ao consumo de álcalis da pasta (CH e C-S-H) (TAYLOR, 1997; RIBEIRO, 2014). Esse fenômeno está representado pelas equações (2), (3) e (4).

Segundo Montemor *et al.* (2002) o modelo mais simples de carbonatação considera quatro etapas:

- 1) Difusão do CO₂ através do concreto.
- 2) CO₂ dissolvido na solução dos poros reage com o hidróxido de cálcio (Equação (2)):



- 3) Reação com silicatos e aluminatos (Equações (3) e (4));



- 4) O passo final do processo de carbonatação sempre produz carbonato de cálcio e água. O carbonato de cálcio tem baixa solubilidade e precipita no

interior dos poros do concreto, reduzindo a porosidade e formando uma barreira para o progresso da frente de carbonatação.

Devido à precipitação do carbonato de sódio, a reação do CO₂ com o CH é cessada. Caso ainda haja CO₂ livre na água, este pode reagir com o carbonato de sódio e formar bicarbonato solúvel, equação (5), o qual pode ser removido por lixiviação. Esse possui caráter ácido e pode levar o pH do concreto a níveis neutros, acelerando o processo de corrosão (MONTEMOR *et al.*, 2002; RIBEIRO *et al.*, 2014).



Vários fatores podem influenciar a taxa de carbonatação, entre eles, os mais importantes são: relação água/cimento, condições de cura, consumo de cimento, tipo de cimento, concentração de CO₂ do ambiente, teor de água, temperatura, teor de álcalis e presença de zonas danificadas e trincas.

Roy, Poh, Northwood (1999) observou que diminuindo a relação água/cimento, diminui-se a porosidade capilar da pasta de cimento hidratada e conseqüentemente a profundidade de carbonatação. A profundidade de carbonatação tem uma relação com o teor água/cimento de 0,45, 0,60 e 0,80, em média, na proporção de 1:2:4 (FREIRE; 2005).

Américo e Nepomuceno (2003) avaliaram a influência do consumo de cimento no período de iniciação e propagação da corrosão da armadura, onde pode-se observar que o tempo para iniciar a corrosão é menor para argamassas com menor teor de cimento, indicando maior velocidade de carbonatação. Concreto com maior teor de cimento apresenta maior reserva alcalina, quantidade de Ca(OH)₂, para ser consumido, além de possuir menor porosidade, e conseqüentemente melhor resistência à carbonatação (RIBEIRO; 2009).

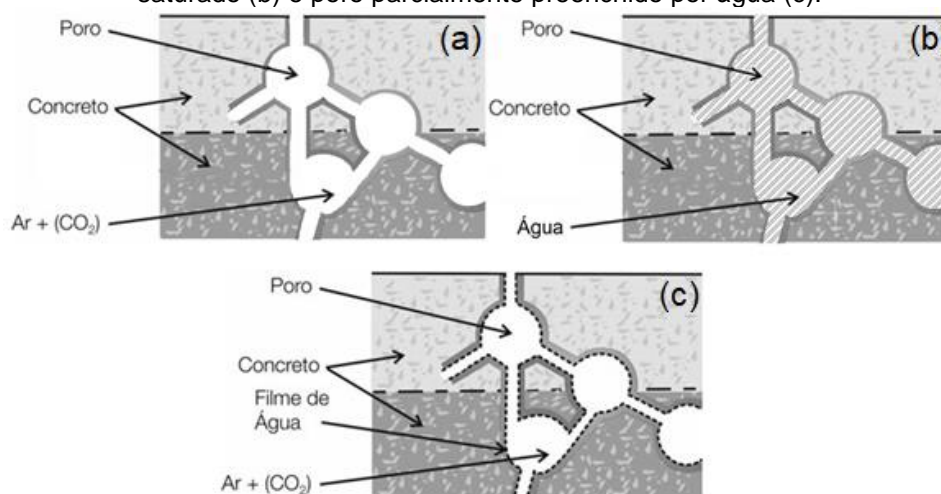
Papadakis (2000) percebeu que quanto maior o teor de adições utilizadas para substituição parcial do cimento (sílica ativa e cinzas volantes de alto e baixo cálcio) maior é a profundidade de carbonatação em argamassas curadas, por um ano, submersas em água a 20 °C saturada em Ca(OH)₂. Segundo Neville (2016) a sílica da cinza volante presente em cimentos compostos reage com o hidróxido de cálcio da hidratação do cimento resultando em uma pasta de cimento endurecido com menor teor de Ca(OH)₂. Assim sendo, menos CO₂ é necessário para consumir todo o

hidróxido de cálcio e reduzir o pH do concreto. Conclui-se que a presença de cinza volante aumenta a velocidade de carbonatação.

Quanto a cura, Bertolini *et al.* (2004) verificaram que a cura inadequada do concreto resulta em uma matriz de cimento mais porosa, principalmente na superfície do concreto que está mais suscetível à evaporação da água. A microestrutura mais porosa facilita a difusão do CO_2 e conseqüentemente a carbonatação (NEVILLE; 2016). Pauletti *et al.* (2007) alertam que cimentos contendo adições pozolânicas necessitam de um tempo de cura maior.

Quanto ao teor de umidade do concreto, pode-se dizer que a condição ideal para a ocorrência da carbonatação é a presença de um filme de umidade nas paredes capilares que permita o livre acesso para o CO_2 . Em ambientes climatizados (umidade relativa de 65% e temperatura de 23 °C) a carbonatação pode ser até 10 vezes mais intensa que em ambientes úmidos, pois a presença de água nos poros do concreto dificulta a penetração do CO_2 (FREIRE, 2005), como representado na Figura 6.

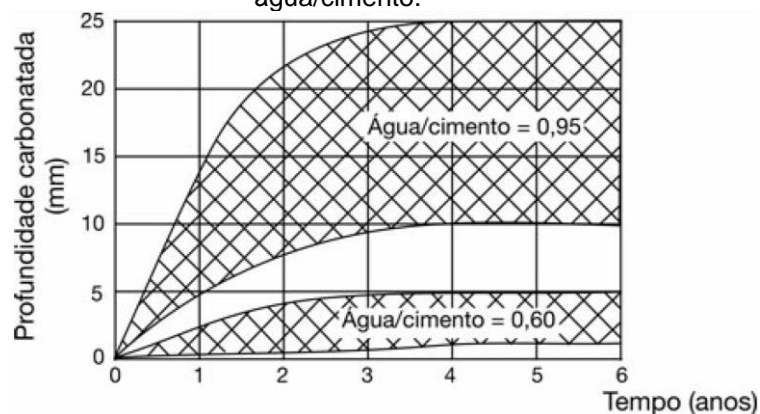
Figura 6 – Representação esquemática da difusão de CO_2 nas situações de poro seco (a), poro saturado (b) e poro parcialmente preenchido por água (c).



Fonte: Adaptado de Bakker (1988) e Ribeiro *et al.* (2014).

A velocidade do processo de carbonatação é correlacionada ao tempo de exposição. A profundidade de carbonatação aumenta rapidamente nas primeiras idades, reduzindo sua velocidade com o passar do tempo, até chegar numa profundidade de carbonatação máxima (Figura 7). A explicação para esta estabilização é o fato de os produtos da transformação colmatarem os poros superficiais, dificultando a penetração de gás carbônico (HELENE, 1999).

Figura 7 – Variação da profundidade de carbonatação em função do tempo e da relação água/cimento.



Fonte: Ribeiro *et al.*, 2014.

Pode-se considerar que a velocidade de carbonatação é inversamente proporcional à espessura de concreto a ser percorrida. Esse é um fenômeno de difusão que pode ser descrito pelas leis de Fick (RIBEIRO *et al.*, 2014).

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{x} \quad (6)$$

Onde: x é a profundidade de carbonatação, D é o coeficiente de difusão, e t é o tempo.

Integrando teremos:

$$t = K \cdot x^2 + K_0 \quad \text{ou} \quad x = A\sqrt{t} + A_1 \quad (7)$$

K , K_0 , A e A_1 são constantes.

Características como a morfologia porosa e a resistência à compressão são alteradas a medida que o concreto carbonata, alterando os coeficientes de difusão e desviando do perfil parabólico da equação. Devido a esse comportamento, pode-se utilizar uma equação simplificada para descrever a carbonatação (RIBEIRO *et al.*, 2014) (Equação (8)).

$$x = D \cdot t^n \quad (8)$$

Onde: x é a profundidade de carbonatação, D é o coeficiente de difusão, t é o tempo, e n é um valor adotado entre 0 e 1 (geralmente 0,5).

Um dos fenômenos observados no concreto carbonatado é o aumento da resistência à compressão. Muitos autores (BERTOS *et al.*, 2004; BROOMFIELD, 2007) associam esse aumento à diminuição dos poros do concreto devido à transformação do Ca(OH)_2 em CaCO_3 . Porém quando a carbonatação é muito intensa, percebe-se a formação de uma rede de poros mais grosseiros, devido à

decomposição do gel C-S-H. Não havendo ainda uma explicação satisfatória para esse fenômeno (RIBEIRO *et al.*, 2014).

No momento da dosagem do concreto, deve-se levar em consideração o aumento da permeabilidade sob condições de serviço em função de ações físico-químicas diversas, como: gradiente de temperatura, ações de congelamento, ataque por sulfato e expansão por reação álcali-agregado, para evitar a penetração de gás carbônico e conseqüentemente a carbonatação. No caso de lixiviação dos álcalis e carbonatação do hidróxido de cálcio em concretos de alta permeabilidade, o pH pode chegar a valores menores que 11,5, afetando a passividade da armadura e gerando condições para a corrosão se iniciar (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Quando a frente de carbonatação atinge a superfície do aço, começa o processo de corrosão generalizada e homogênea sobre uma grande área, como se a armadura estivesse exposta à atmosfera. Porém, devido a umidade do concreto, o aço ficará muito tempo em contato com a água, muito mais do que se estivesse exposta ao ar, pois a absorção de água pelo concreto é rápida e sua secagem é lenta (ANDRADE, 1992).

Após iniciada a corrosão, ocorrem mudanças na química da interface aço/concreto. Essas mudanças afetam as propriedades do concreto armado, como a adesão interfacial (MONTEMOR *et al.*, 2002). Após a perda da passividade, a resistividade elétrica do concreto e a quantidade de oxigênio presente irão controlar a taxa de corrosão.

Segundo Gentil (1996), a corrosão pode ser definida como sendo a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica, aliada ou não a esforços mecânicos, do meio ambiente. Essa deterioração causa alterações prejudiciais indesejáveis ao material, como: desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado ao uso.

Pode-se admitir que a corrosão é o inverso do processo metalúrgico, processo no qual é extraído o metal a partir de seus minérios ou de outros compostos. O produto de corrosão de um metal é semelhante ao seu minério. A hematita (Fe_2O_3) é o óxido de ferro mais comum na natureza, e o produto da corrosão do ferro é a ferrugem (Fe_2O_3 hidratado – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (GENTIL, 1996).

Os metais menos nobres, como o ferro, são encontrados na natureza em forma de compostos, óxidos e hidróxidos. É nessa forma que eles apresentam o estado mínimo de energia livre de GIBBS. O ferro só fica no estado metálico após

passar por processo de redução, o qual requer aplicação de energia. O processo inverso, pelo qual o metal volta ao “estado natural”, reduz a energia livre de GIBBS e, portanto, é uma reação espontânea, essa é conhecida como reação de oxidação e resulta na corrosão e degradação do metal (ANDRADE, 1992).

As armaduras podem sofrer dois processos principais de corrosão: oxidação e corrosão eletroquímica. A oxidação é extremamente lenta à temperatura ambiente e não provoca deterioração substancial nas superfícies metálicas. A corrosão eletroquímica em meio aquoso é a principal preocupação no caso de armaduras no concreto. Essa é o processo de transferência de elétrons e íons entre regiões catódicas e anódicas do metal (RIBEIRO *et al.*, 2014).

A corrosão do aço no concreto é um processo eletroquímico; sendo assim, envolve a transferência de carga (elétrons) de um local para outro. Para uma reação eletroquímica acontecer (na ausência de uma fonte elétrica externa) deve existir duas reações de meia célula – uma capaz de produzir elétrons (a reação anódica, a oxidação do ferro para a forma de íons ferrosos) e uma capaz de consumir elétrons (a reação catódica, a redução do oxigênio para a forma de íons hidroxilas). Para que a corrosão ocorra, segundo Helene (1999) são necessários:

1. Existir um eletrólito: a água com a portlandita forma uma solução saturada nos poros e capilares do concreto constituindo um bom eletrólito. Esse é o meio que permite a dissolução e a transferência de íons entre as regiões anódicas e catódicas. Estima-se que em um metro cúbico de concreto tem cerca de 95 litros de água a uma temperatura de 25 °C e umidade relativa de 65%.
2. Existir uma diferença de potencial: no processo de transformação do átomo de ferro em cátion ferro (Fe^{2+}), a armadura fica com carga negativa, criando um potencial conhecido como potencial de equilíbrio ou reversível. Porém esse fato isolado não gera força eletromotriz, mas em presença de elementos que são capazes de sofrer redução, pode ocorrer a formação de uma célula ou pilha de corrosão eletroquímica. A diferença de potencial pode ser causada na superfície da barra por diferenças de umidade, aeração, concentração salina, tensão no concreto e no aço.
3. Existir oxigênio: para ocorrer a corrosão e formar a ferrugem é necessário existir oxigênio e eletrólito (água e hidróxido de cálcio). A

velocidade de corrosão diminui com o tempo devido a formação da camada de óxido que dificulta a difusão do oxigênio.

4. Podem existir agentes agressivos: esses podem acelerar a corrosão, sendo eles: íons sulfato, íons cloreto, dióxido de carbono, nitritos, gás sulfídrico (H₂S), cátion amônio, óxidos de enxofre, dentre outros. Esses podem atuar quebrando a película de passivação do aço ou não permitindo a sua formação, também podem atuar como catalisadores.

O eletrólito presente nos poros do concreto apresenta alta resistividade em comparação com eletrólitos típicos ou comuns. Corrosão do aço no concreto só acontece na presença de água ou em ambientes com elevada umidade relativa (UR > 60%). Não há corrosão em concretos secos, nem em concretos saturados, pois esses têm os poros bloqueados a penetração de oxigênio (RIBEIRO *et al.*, 2014).

Segundo Mehta e Monteiro (2008) os potenciais elétricos podem formar células de corrosão de duas maneiras:

- Células de composição: aparecem quando há dois metais diferentes, exemplo: armadura de aço e tubulação de alumínio, ou diferenças significativas nas características superficiais da armadura;
- Células de concentração: aparecem quando há diferenças significativas na concentração de íons dissolvidos na vizinhança do aço;

Os diferentes potenciais eletroquímicos presentes no aço do concreto armado são devido a heterogeneidade química ou física presente na superfície do metal, principalmente pela diferença de concentração de íons cloreto, oxigênio e álcalis (RIBEIRO *et al.*, 2014), formando uma célula de corrosão, como mostrado na Figura 8, o resultado é que um dos metais ou uma parte de um metal, quando apenas um está presente, torna-se anódico e o outro catódico (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Para que a reação de redução ocorra, deve haver um fluxo do agente oxidante do meio corrosivo para a superfície do metal, consumindo uma corrente elétrica chamada de catódica. A oxidação do ferro produz uma corrente anódica e um fluxo do cátion metálico da superfície do metal para o meio corrosivo, dissolvendo o metal (RIBEIRO *et al.*, 2014).

A corrosão da armadura pode ser resumida de acordo com as reações apresentadas nas Equações (9) e (10) (RIBEIRO *et al.*, 2014).

- A oxidação ocorre na zona anódica, onde o ferro perde elétrons:



- A redução ocorre na zona catódica, em meios neutros e aerados:



- Acarretando, assim, as seguintes reações de corrosão, com formação de ferrugem:

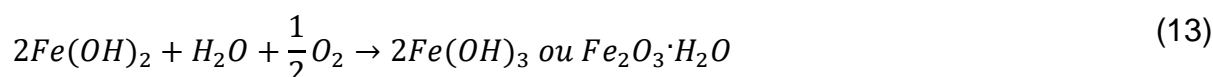
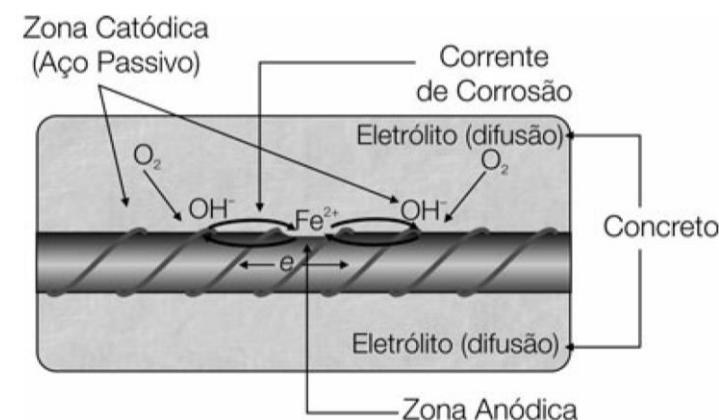


Figura 8 – Célula de corrosão em concreto armado.

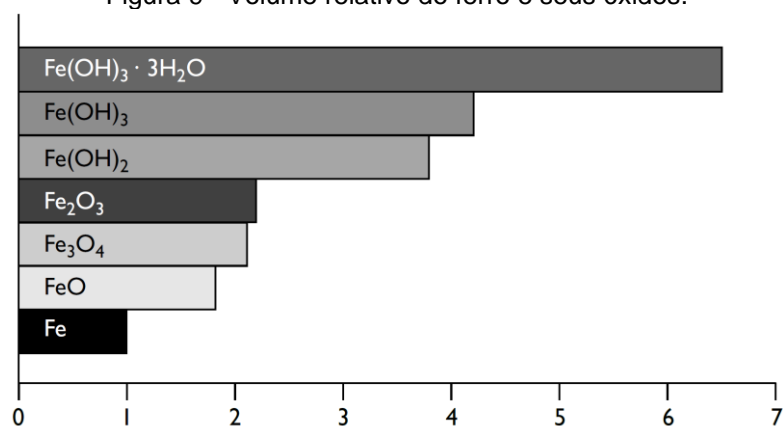


Fonte: Ribeiro *et al.* (2014).

A reação anódica, ionização do ferro, não progride sem que haja fluxo de elétrons no sentido do cátodo. Esse fluxo é mantido pelo consumo de elétrons na região catódica. A presença de água e de oxigênio na superfície do cátodo é essencial para a ocorrência da corrosão (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

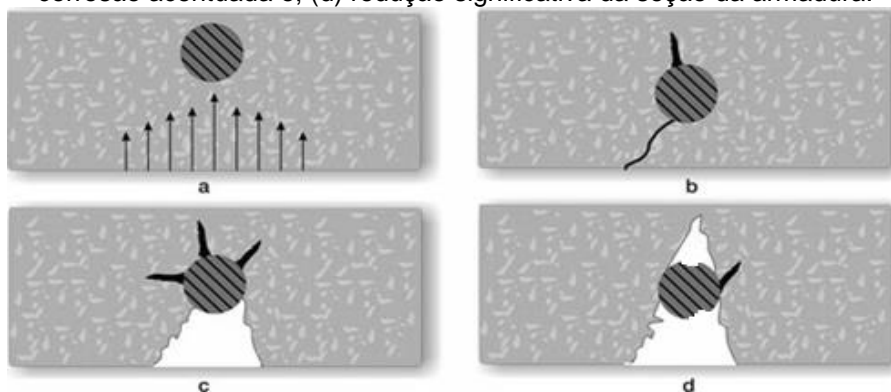
A corrosão prejudica as propriedades mecânicas do aço presente em estruturas de concreto e gera um produto volumoso Fe_2O_3 hidratado (ferrugem) (RIBEIRO *et al.*, 2014). Esse produto da corrosão é capaz de gerar um aumento de volume de até 600%, como mostrado na Figura 9. Acredita-se que esse fenômeno é a principal causa de expansão e fissuração do concreto. O hidróxido de ferro, pouco cristalino, tem tendência em absorver água e expandir (MEHTA; MONTEIRO, 2008), gerando tensões capazes de superar 15 MPa, acarretando em fissuras paralelas a armadura, o que permite a entrada de CO_2 e mais agentes agressivos, podendo chegar ao lascamento do concreto, como mostrado na Figura 10 (HELENE, 1999).

Figura 9 - Volume relativo do ferro e seus óxidos.



Fonte: Broomfield (2007).

Figura 10– Deterioração da corrosão das armaduras. (a) Penetração de agentes agressivos; (b) fissuração devido às forças de expansão dos produtos de corrosão; (c) lascamento do concreto e corrosão acentuada e; (d) redução significativa da seção da armadura.



Fonte: Adaptado de Helene (1999) por Ribeiro (2014).

A corrosão pode causar danos estruturais, como: perda de aderência entre o aço e o concreto e diminuição da área de seção transversal da barra, conseguindo, em alguns casos, levar a estrutura ao colapso. Espera-se que a corrosão não ocorra em concretos com cobrimento apropriado e com baixa permeabilidade, porém, ainda assim, é alta a frequência com que as estruturas apresentam esse tipo de problema (MEHTA, MONTEIRO, 2008).

Existem métodos para prevenir que o aço no concreto sofra corrosão, principalmente em meios agressivos. Alguns desses métodos são: utilização de aditivos inibidores de corrosão (ANDRADE *et al.*, 1986; ELSENER, 2001; ELSENER, 2003; BROOMFIELD, 2007), revestimento da armadura através de um depósito à base de zinco ou de uma camada polimérica (MACIAS; ANDRADE, 1990; BELLEZE *et al.*, 2006; OLIVAN *et al.*, 2012), ou ainda, a substituição da armadura de ferro carbono por materiais resistentes à corrosão (aço inoxidável ou compostos poliméricos reforçados com fibras de vidro) (MAGEE; SCHNELL, 2002; GARCIA-ALONSO *et al.*, 2007; FAJARDO *et al.*, 2011). Também existem métodos eletroquímicos de prevenção e reabilitação de estruturas, como: proteção e prevenção

catódica da armadura (TETTAMANTTI *et al.*, 1997; POLDER, 2002; LOURENCO; GODSON, 2005), dessalinização (MILLER, 2006) e realcalinização, a qual será tratada nesse trabalho no item 2.3.

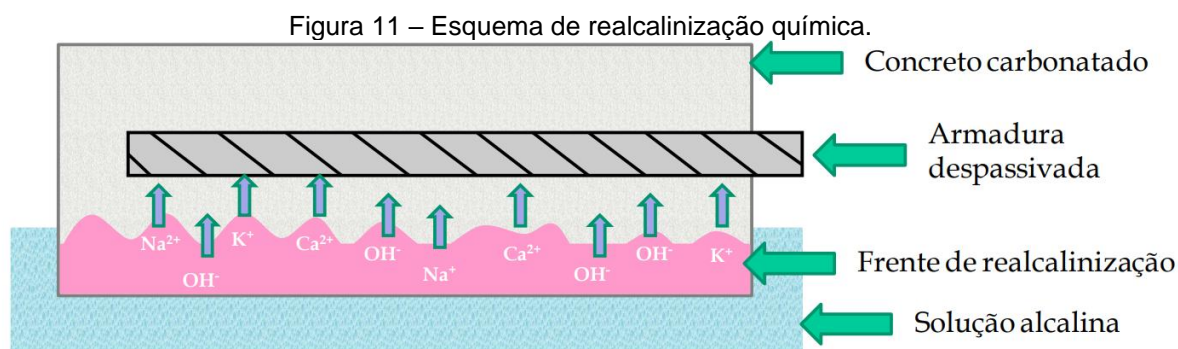
2.3 REALCALINIZAÇÃO

A realcalinização consiste em aumentar a reserva alcalina da solução presente nos poros do concreto para preservar a armadura. Pode ser utilizada como uma técnica preventiva, evitando que a frente de carbonatação alcance a armadura. Também atuando como uma técnica de reabilitação, busca-se reconstituir a película passivadora, porém segundo Araujo (2009), a reconstrução não ocorre se a barra estiver em estágio avançado de corrosão.

2.3.1 Realcalinização química

A realcalinização química busca elevar o pH do concreto carbonatado, por absorção e difusão de soluções alcalinas, sem uso de corrente elétrica. Ocorre através dos capilares dos poros do concreto, a solução é absorvida por ação de forças hidráulicas. Os álcalis da solução reagem com os produtos presentes na solução dos poros do concreto formando produtos que propiciam a elevação do pH e a fixação dos álcalis em seu interior até atingir a armadura e repassivá-la. Na realcalinização eletroquímica utiliza-se corrente elétrica para realizar a eletrólise da água e consequentemente produzir OH^- na superfície do aço e transportar os íons alcalinos por eletromigração e eletrosmose para o interior dos poros do concreto.

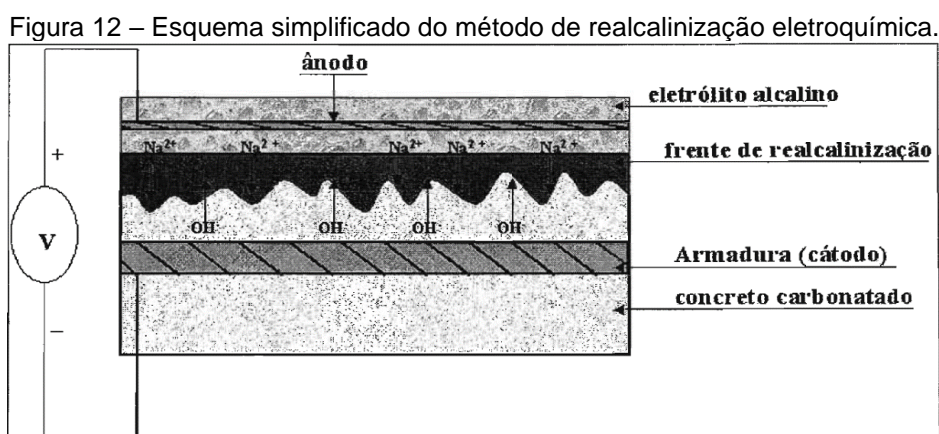
Pela Figura 11 é possível observar como ocorre a realcalinização química, os íons alcalinos penetrando o concreto carbonatado por capilaridade até chegar a armadura, momento em que pode-se encerrar o tratamento.



Fonte: Araújo (2004).

2.3.2 Realcalinização eletroquímica

A realcalinização eletroquímica é um método de recuperação eletroquímico que se aplica temporariamente sobre a estrutura de concreto armado visando restaurar suas propriedades originais em termos de pH da solução interna de poros. A técnica consiste em aplicar uma corrente elétrica contínua entre a armadura, cátodo (polo negativo), e uma malha metálica externa, ânodo (polo positivo), encapsulada num eletrólito (RIBEIRO *et al.*, 2014). Na Figura 12 está apresentado um esquema simplificado de aplicação do método.



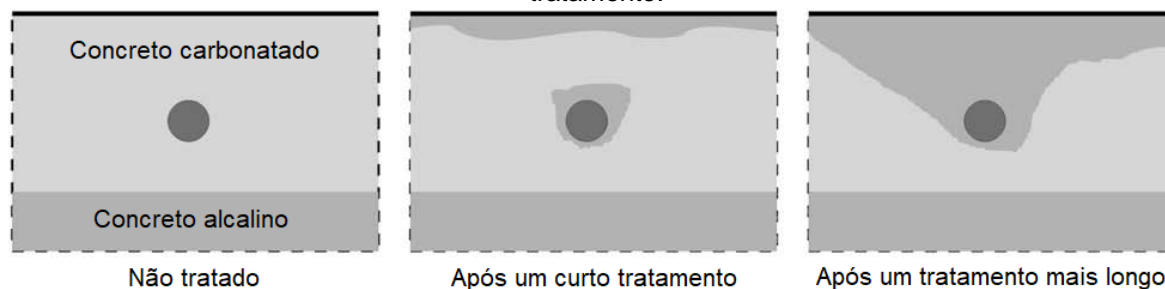
Fonte: (ARAÚJO, 2004).

Pode-se destacar três mecanismos da realcalinização eletroquímica para restabelecer a alcalinidade do concreto: i) Difusão e absorção: ocorre pela penetração da solução alcalina no concreto por ação capilar e de forças hidráulicas. Este independe de campos elétricos e de fluxo de corrente aplicado. É o mecanismo explorado na realcalinização química; ii) Produção de íons hidroxilas: ocorre devido as reações catódicas na superfície da armadura, eletrólise da água e; iii) Fluxo eletrosmótico: transporte de solução alcalina para o interior dos poros capilares do

concreto. Os dois últimos mecanismos dependem da aplicação de campo elétrico (ARAÚJO, 2004).

Após a aplicação de corrente na armadura, essa se torna o cátodo e por eletrólise da água produz íons hidroxila e hidrogênio em sua superfície, causando o aumento de pH para valores acima de 13,5. A corrente aplicada faz com que esses íons se afastem da armadura, aumentando a zona de realcalinização. Os íons presentes na solução eletrolítica migram por eletrosmose para o interior do concreto, como mostrado na Figura 13. A quantidade de íons hidroxila produzida na interface aço/concreto depende da carga total e corrente aplicada, e da duração do tratamento (GONÇALVES *et al.*, 2003; RIBEIRO *et al.*, 2014).

Figura 13 – Evolução da realcalinização eletroquímica da estrutura de concreto armado ao longo do tratamento.



Fonte: Adaptado de Bertolini *et al.* (2008).

Segundo Grochoski e Helene (2008) as reações de redução do oxigênio e da decomposição da água que ocorrem na superfície da armadura podem ser representadas pelas Equações (14) e (15).



Devido a diferença de potencial gerada entre a armadura e a malha de aço pela fonte, ocorre a migração de íons negativos (OH^- e Cl^-) para a malha de aço e de íons positivos (K^+ e Na^+) para a armadura do concreto. Esse transporte de íons irá gerar uma corrente elétrica e sua intensidade irá depender da quantidade e facilidade de migração dos íons. Aproximadamente 80% das hidroxilas geradas na superfície do aço irão se mover em direção ao eletrólito externo (RIBEIRO, 2009).

Muitos eletrólitos foram pesquisados para serem utilizados na realcalinização eletroquímica, sendo que os eletrólitos de metais alcalinos terrosos, como o hidróxido de cálcio e o acetato de cálcio não apresentaram efeito de realcalinização por

eletrosmose. Por outro lado, os eletrólitos de metais alcalinos apresentaram êxito, sendo o de carbonato de sódio o mais utilizado (EGGERS; OLIVEIRA, 1997).

Eggers e Oliveira (1997) explicam o fluxo eletrosmótico pela existência de uma camada dupla de moléculas de água interligadas por forças elétricas nos poros do concreto, sendo a camada interna mais fortemente aderida do que a externa. Aplicando um campo elétrico, consegue-se mover parte da camada externa para um dos polos, extraíndo-se a água livre dos poros.

A taxa do fluxo eletrosmótico é independente da diferença de potencial aplicada, proporcional a espessura da camada dupla e inversamente proporcional a concentração iônica da água no poro capilar. Já que a concentração iônica da água contida nos poros do concreto carbonatado é baixa, o processo eletrosmótico é considerado para aumentar sua alcalinidade.

A presença de cloretos em concretos carbonatados pode causar diminuição do fluxo eletrosmótico, pois os cloretos diminuem a espessura da dupla camada de moléculas de água na parede dos poros do concreto carbonatado. Concretos impregnados com película polimérica de base silano ou siloxano também sofre de diminuição do fluxo eletrosmótico, tendo como prováveis causas a quebra da continuidade da dupla camada de moléculas de água ligadas por forças elétricas logo na superfície do concreto e pelo fato do concreto estar protegido superficialmente, dificultando a movimentação iônica (EGGERS; OLIVEIRA, 1997).

A densidade de corrente utilizada nesse tratamento varia de 0,5 a 2,0 A/m² e a duração de aplicação das cargas varia de dias a semanas, dependendo das condições da estrutura, como: profundidade de carbonatação, espessura de revestimento, qualidade do concreto, geometria das armaduras e; dos valores operacionais, como: densidade e distribuição de corrente. A densidade de carga total requerida para o tratamento é na ordem de 40 a 200 A.h/m² (RIBEIRO *et al.*, 2014).

Como ânodo pode ser utilizado uma malha de aço, pois como a duração do tratamento é pequena, ela não será consumida totalmente, não sendo necessário uma malha de titânio. Como eletrólito são utilizados sais de metais alcalinos, principalmente sódio e potássio. Para que a solução de eletrólitos seja mantida em contato com toda a superfície de tratamento é utilizado fibra de celulose projetada, manta de feltro e alguns tipos de materiais poliméricos (RIBEIRO *et al.*, 2014).

Bertolini *et al.* (2004) diz que por conhecimentos empíricos o fim do tratamento é determinado quando a densidade de carga total passada atinge valores entre 200 e

450 Ah/m², o que equivale a um tratamento de 8 a 18 dias com uma densidade de carga de 1 A/m². A carga total passada está relacionada com a qualidade da realcalinização, mas não garante a repassivação da armadura.

O final do tratamento também pode ser determinado medindo o pH de corpos de prova com solução alcoólica de fenolftaleína, esses corpos de prova devem ser retirados de áreas representativas (BERTOLINI *et al.*, 2004; ARAÚJO, 2009; RIBEIRO *et al.*, 2014). A fenolftaleína muda de coloração ao atingir pH superior a 9, porém pH ligeiramente superior a 9 não passiva a armadura. Portanto a timolftaleína seria mais recomendada por indicar pH superior a 10 (BERTOLINI *et al.*, 2004).

A aplicação de técnicas eletroquímicas pode trazer efeitos secundários não desejáveis e até perigosos à estrutura, sendo esses a fragilização por hidrogênio, a reação álcali-agregado e a perda de aderência. Em casos de estruturas com armaduras de alta resistência (protendidas ou pós-tensionadas) as técnicas eletroquímicas não podem ser utilizadas, pois as altas densidades de corrente acarretam no desprendimento de hidrogênio na superfície da armadura e causam fragilização por hidrogênio.

Devido aos altos valores de pH e a migração de álcalis no processo de RAE, pode-se assumir aumento de efeitos expansivos na proximidade da armadura causado por RAA. As altas densidades de corrente podem causar danos no concreto diminuindo sua aderência com a armadura, as causas desses danos podem ser: desprendimento de hidrogênio, RAA e acúmulo gradual de íons Na⁺ e K⁺ nas proximidades da armadura (BERTOLINI *et al.*, 1996). Neste trabalho serão explorados os efeitos da realcalinização eletroquímica na RAA.

2.4 REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO

Reações álcali-agregado são reações químicas entre agregados minerais presentes em compósitos cimentícios e os íons hidroxila (OH⁻) e álcalis, os quais são provenientes da argila, matéria prima do cimento Portland, ou outras fontes, como agregados com álcalis. Esses elementos em condições propícias podem causar degradação de concretos e argamassas pela expansão e formação de fissuras, podendo levar o material ao colapso (MEHTA; MONTEIRO, 2008; NBR 15577-1, 2018; PEREIRA, 2018).

Segundo Hasparyk (2005) os principais efeitos deletérios provocados pela RAA relatados no meio técnico são: grande incidência de fissuração na superfície do concreto e entre camadas de concretagem; deslocamentos na superfície do concreto; perda de estanqueidade; descolamento (perda de aderência) da argamassa junto à superfície dos agregados; movimentação (abertura e/ou deslocamento relativo) de juntas de contração; abertura de juntas de construção, com fissuras horizontais; movimentação/desalinhamento das superfícies livres (ex: alteamento da crista da barragem e soleiras de vertedouros, deflexões para montante nas estruturas de barragens); travamento e/ou deslocamento de equipamentos e peças móveis (ex: comportas, turbinas, eixos, pistões, etc).

Na Figura 14 pode-se observar os efeitos da RAA em um bloco de fundação.

Figura 14 - Bloco de fundação com padrão de fissuração típico de RAA.



Fonte: (PECCHIO *et al.*, 2006).

A deterioração por RAA pode ocorrer por diferentes processos químicos, sendo estes classificados de acordo com o tipo e a mineralogia do agregado reativo, destacando-se a reação álcali-sílica (RAS) e a reação álcali-carbonato (RAC). A reação álcali-silicato é considerada como um tipo lento de reação álcali-sílica (NBR 15577-1; 2018) e será o foco de investigação neste trabalho.

Segundo Founier e Bérubé (2000) para iniciar e manter a reação álcali-agregado no concreto são necessárias três condições: presença de agregado reativo, alta concentração de hidróxidos alcalinos nos fluidos dos poros do concreto e umidade relativa maior que 80%. Devido às grandes variações que podem ocorrer nessas

condições, os elementos de concreto podem responder de maneira bastante diferente. Entre essas variações pode-se citar: grau de reatividade dos agregados, tipo e composição do cimento, teor de álcalis, água de amassamento, relação água/cimento, uso de materiais cimentícios suplementares, condições de exposição à temperatura e umidade e restrições mecânicas.

Com relação a presença de agregado reativo, quando todos os demais parâmetros são constantes, o nível de reatividade do agregado aumenta com: o aumento de quartzo microcristalino dentro das partículas de rochas individuais, a quantidade de partículas reativas presentes no agregado e diminuindo o tamanho das partículas do agregado (FOUNIER, BÉRUBÉ, 2000). A reatividade dos cristais é diretamente proporcional a área da superfície de contato, sendo assim quanto menor o tamanho dos cristais (microcristalino ou criptocristalino), maior sua reatividade. Quanto mais desorganizada e instável for a estrutura cristalina do agregado, mais reativo ele será (MUNHOZ, 2007).

Os hidróxidos alcalinos presentes no fluido dos poros do concreto são a força motriz para a ocorrência da RAA. Sendo que estes geralmente são em função do conteúdo alcalino do cimento utilizado (DIAMOND, 1989). Geralmente, quanto maior o teor de álcalis do concreto, maiores são as expansões desse. Cada tipo de agregado reativo necessita de um teor de álcalis diferente para iniciar e manter a RAS (FOUNIER e BÉRUBÉ, 2000). Os álcalis são incluídos, inevitavelmente, no clínquer em pequenas quantidades. Esses são provenientes dos materiais crus usados na fabricação do cimento Portland, como: argila, calcário, giz e xisto. A maioria dos álcalis presente no clínquer estão combinados com enxofre, sendo esse advindo do petróleo ou carvão utilizados como combustível ou de matérias primas como argila e xisto, onde ocorrem como piritas, sulfatos ou compostos orgânicos. Após os álcalis terem combinado com todo o sulfato, o restante será distribuído principalmente entre C_3A , C_2S e em menores quantidades com o C_3S e C_4AF (JAWED, SKALNY, 1977).

Os álcalis do cimento, advindos da matéria prima do clínquer, fazem com que ele possua um teor de alcalinidade de 0,2 a 1,5 % de Na_2O equivalente. Este teor influencia no pH da solução dos poros do concreto, podendo variar de 12,5 a 13,5. As rochas ácidas (sílica e minerais silicosos) quando em contato com essa solução altamente alcalina não se mantêm estáveis em exposição prolongada (LOPES, 2004; MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Pesquisas realizadas nos Estados Unidos com base em dados de campo e de laboratório apontam que cimentos com alta alcalinidade, mais que 0,6 % de Na_2O equivalente, em contato com agregados reativos podem causar expansões devido a RAA (MEHTA; MONTEIRO, 2008). Na prática, cimentos de baixa alcalinidade não são capazes de gerar dano por RAA, independentemente do tipo de agregado reativo. Porém, concretos com consumo muito alto de cimento pode apresentar problemas mesmo fazendo uso de cimentos de baixa alcalinidade. Investigações feitas na Alemanha e Inglaterra mostraram que expansões deletérias não ocorrem em concretos com teor total de álcalis inferior a 3 kg/m^3 (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Em relação a umidade, é necessário mais de 80 % de UR para que a reação inicie e se mantenha. Quando o gel sofre desidratação, esse pode se recuperar e voltar a ter propriedades expansivas quando colocado novamente em contato com alta umidade. Porém géis secos e carbonatados dificilmente recuperarão suas propriedades expansivas (POOLE, 1992 apud FOUNIER; BÉRUBÉ, 2000).

Elementos finos de concreto dificilmente apresentaram problemas por RAA quando expostos a condições internas ou externas de secagem constante. Nem quando em contato direto com água doce ou do mar, pois os álcalis são lixiviados ou a concentração de álcalis é diluída. Porém elementos maciços de concreto podem apresentar problemas mesmo em condições secas, pois esses mantêm alta umidade interna (FOUNIER; BÉRUBÉ, 2000).

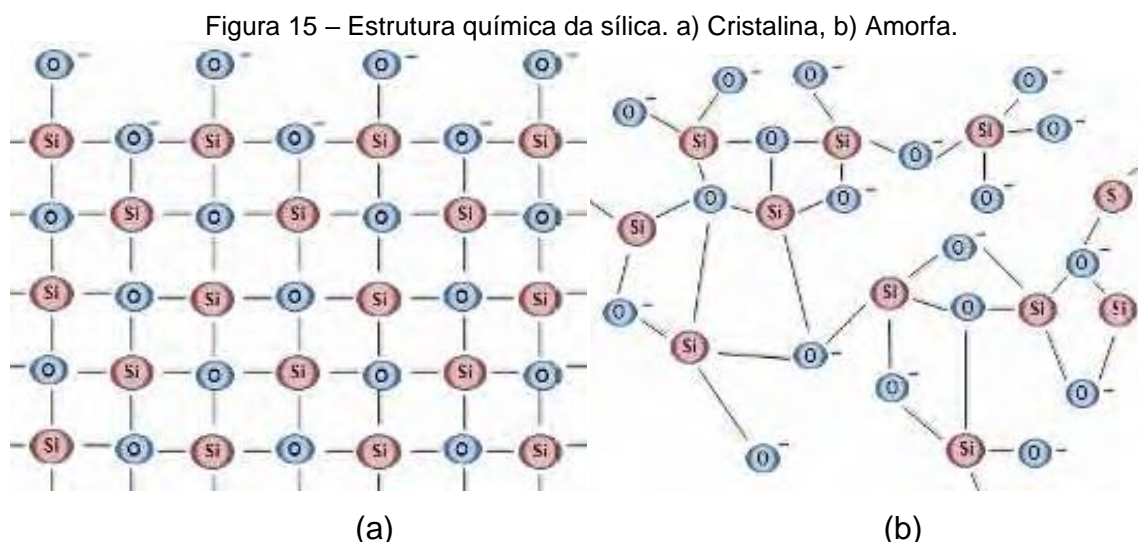
2.4.1 Reação álcali-sílica

A reação álcali-sílica – RAS é definida pela NBR 15577-1 (2018) como sendo:

Reação entre hidróxidos alcalinos, provenientes do cimento Portland ou outras fontes com certas rochas silicosas ou minerais silicosos, como opalas, cherts, quartzo microcristalino, quartzo deformado, vidro vulcânico, vidros reciclados, e outras, presentes em alguns agregados, que gera, como produto da reação, gel álcali-sílica, que pode causar expansão anormal e fissuração do concreto em serviço.

A RAS é a mais comum e por isso a mais conhecida no meio técnico, e ocorre rapidamente devido as formas minerais de sílica que estão envolvidas na reação (HASPARYK, 2005). Algumas formas de sílica reativa são instáveis em meio alcalino e reagem com os íons (Na^+ , K^+ e OH^-) que estão presentes na solução dos poros da pasta de cimento, tendo como produto um gel de silicato alcalino (RIBEIRO, 2014).

A sílica, constituinte de agregados reativos, é composta de dióxido de silício (SiO_2). Ela pode ter estrutura amorfa ou cristalina, sendo a cristalina um arranjo tetraédrico (Figura 15– a), na qual ocorre o compartilhamento de átomos de oxigênio com os grupos vizinhos. A sílica amorfa (Figura 15– b) é mais reativa quimicamente, reage mais significativamente com as hidroxilas, e está presente nas rochas como opala, tridimita, calcedônia e quartzo (MIZUMOTO, 2009).



Fonte: Collins *et al.*, 2007 apud MIZUMOTO, 2009.

A presença de hidroxila e íons de metais alcalinos são necessários para a ocorrência da RAA. Mesmo em concretos de baixa alcalinidade, a hidroxila sempre está presente em alta quantidade devido ao hidróxido de cálcio, produto da hidratação do cimento. Nesse caso a expansão será limitada pela quantidade de íons alcalinos do cimento, a não ser que esses sejam fornecidos por outras fontes, como: aditivos ou adições com álcalis, agregados com sal e ou água do mar (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

As hidroxilas presentes na solução dos poros do concreto atacam a superfície da sílica formando ligações do grupo silanol (Si-OH), como representado na Equação (16) e Figura 16:



Na sequência, os grupos silanóis, formados na superfície da sílica, são atacados pelas hidroxilas. Como consequência a sílica obtém caráter ácido (Si-O^-) e a solução caráter básico. Os íons alcalinos balanceiam a equação formando um gel sílico-alcalino. O ataque das hidroxilas aos grupos silanóis está representado na

equação (17) e na Figura 17. O balanceamento da equação pelos grupos alcalinos está representado nas equações (18) e (19) (COUTO, 2008; PEREIRA, 2018):

Figura 16 – Formação de grupos silanóis na superfície da sílica.

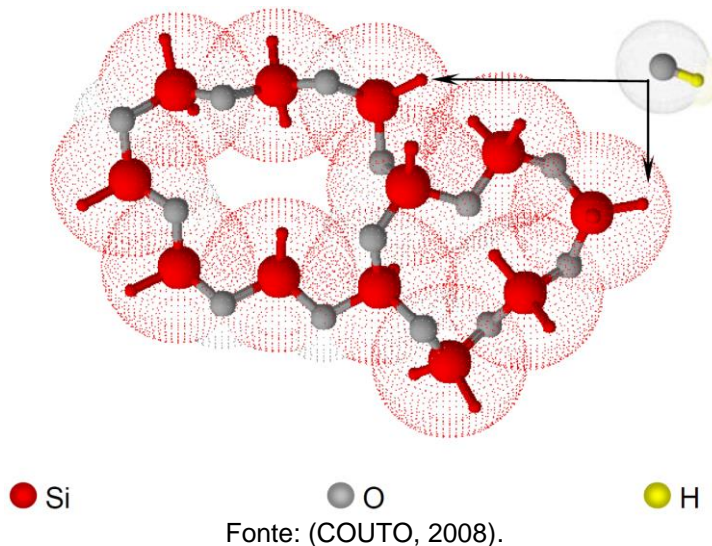
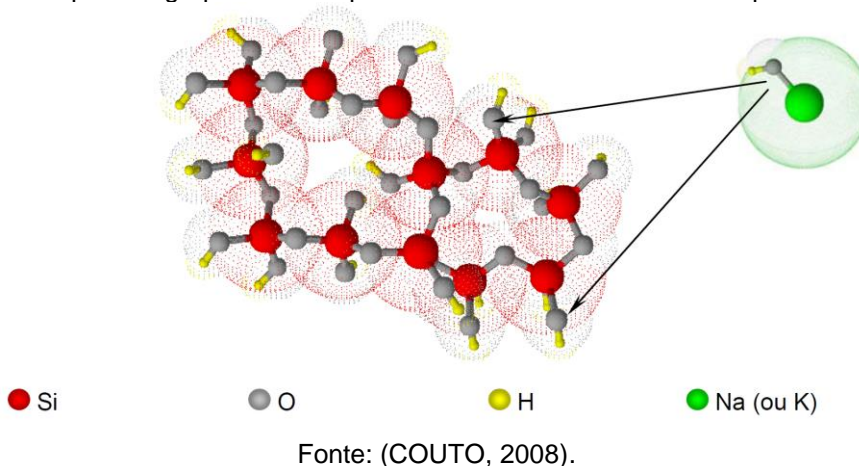


Figura 17 – Ataque aos grupos silanóis pelas hidroxilas e balanceamento pelos íons alcalinos.



Segundo Wang e Gillott (1991), os íons alcalinos e os íons cálcio podem substituir os prótons (H^+) nos grupos silanóis na superfície da sílica. Porém os íons cálcio podem substituir também os íons alcalinos, liberando-os novamente para a solução dos poros. Essa reação forma um complexo cal-álcali-sílica, esse complexo

é formado principalmente na superfície da sílica, porém não possui caráter expansivo nesse estágio da reação.

Os íons hidroxilas não deixam de ser renovados e continuam atacando as ligações mais internas da sílica, os grupos siloxanos (Si-O-Si). Esse processo resulta na despolimerização da sílica, deixando os monômeros de silicato (H_4SiO_4 , $H_3SiO_4^-$, $H_2SiO_4^{2-}$) em solução, permitindo a adsorção de água e íons alcalinos (WANG, GILLOTT, 1991). A despolimerização da sílica está representada nas Equações (20), (21) e (22) e na Figura 18.

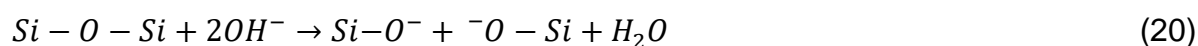
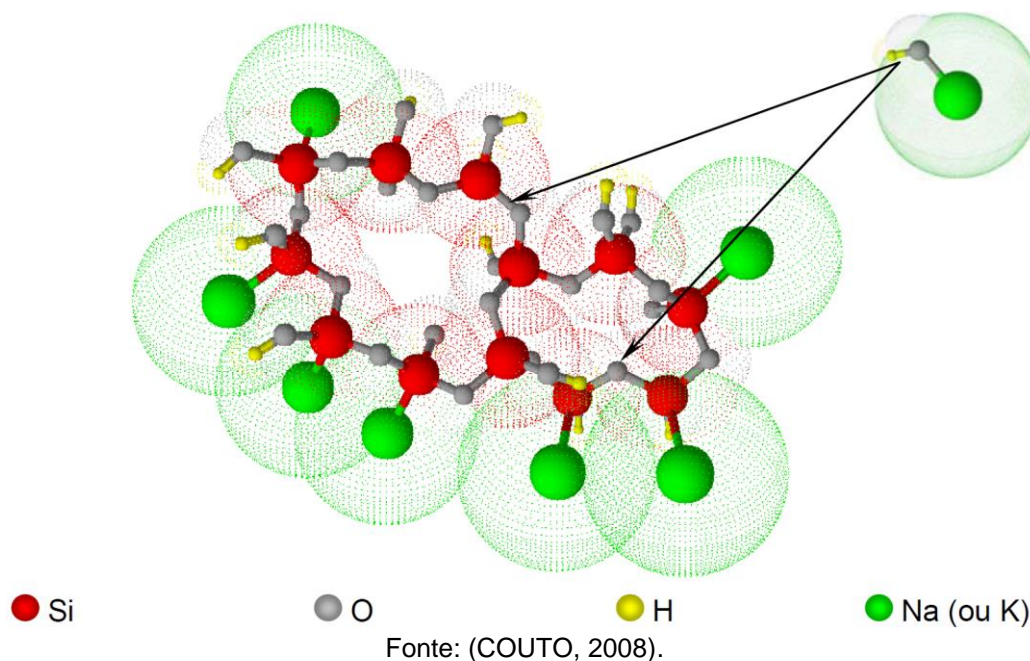


Figura 18 - Ruptura das ligações do grupo siloxanos pelas hidroxilas.



Adsorção de íons alcalinos aos monômeros de sílica está representada nas equações (23), (24) e (25) e a estrutura do gel na Figura 19.



Figura 19 – Estrutura do gel.

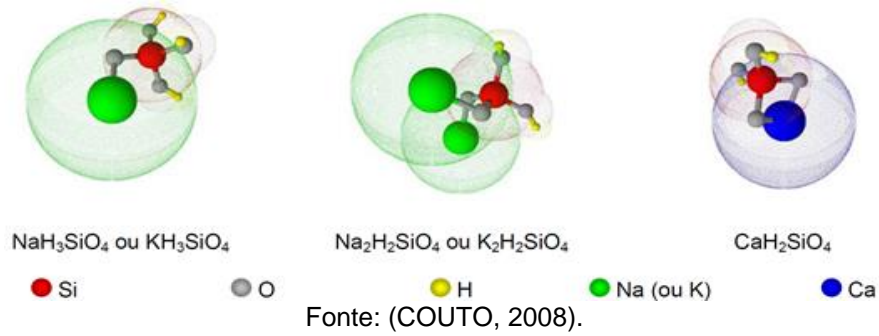
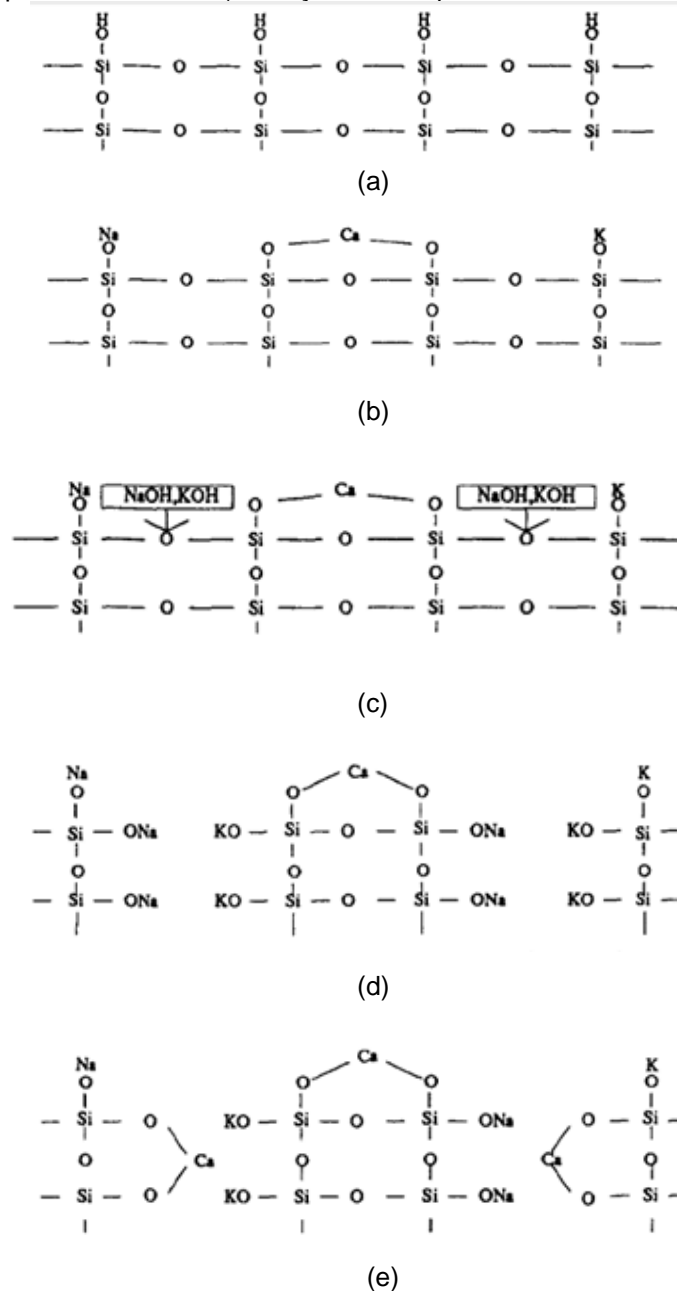


Figura 20 – Mecanismo de ataque dos íons K^+ , Na^+ e Ca^{++} . (a) Opala original; (b) troca dos prótons por álcalis e/ou íons de cálcio na superfície dos grupos silanóis; (c) ataque dos álcalis as ligações internas de Si-O; (d) troca dos prótons por íons alcalinos nos grupos silanóis internos; (e) troca dos íons alcalinos por íons de cálcio (formação do complexo cal-álcali-silica não expansivo).



Fonte: (WANG e GILLOTT, 1991).

Ao mesmo tempo que os grupos silanóis internos são formados pelo ataque aos grupos siloxanos, os cátions alcalinos se difundem para os locais da reação e substituem os prótons dos grupos silanóis, formando o gel álcali-sílica. Esse possui excelente afinidade com a água, absorvendo-a e aumentando de volume, dessa forma gerando pressões internas e expansões do agregado (WANG; GILLOTT, 1991).

O gel álcali-sílica, formado inicialmente, aumenta de volume devido sua afinidade pela água, abrindo espaço e facilitando a difusão de íons Ca^{2+} . Esses íons substituem parcialmente os íons alcalinos, pois a ligação $\text{Ca} - \text{O}$ possui energia eletrostática muito maior que as ligações $\text{K} - \text{O}$ e $\text{Na} - \text{O}$, deixando os íons alcalinos disponíveis para os novos grupos silanóis, os quais serão formados devido ao ataque dos íons hidroxila aos grupos siloxanos (WANG; GILLOTT, 1991).

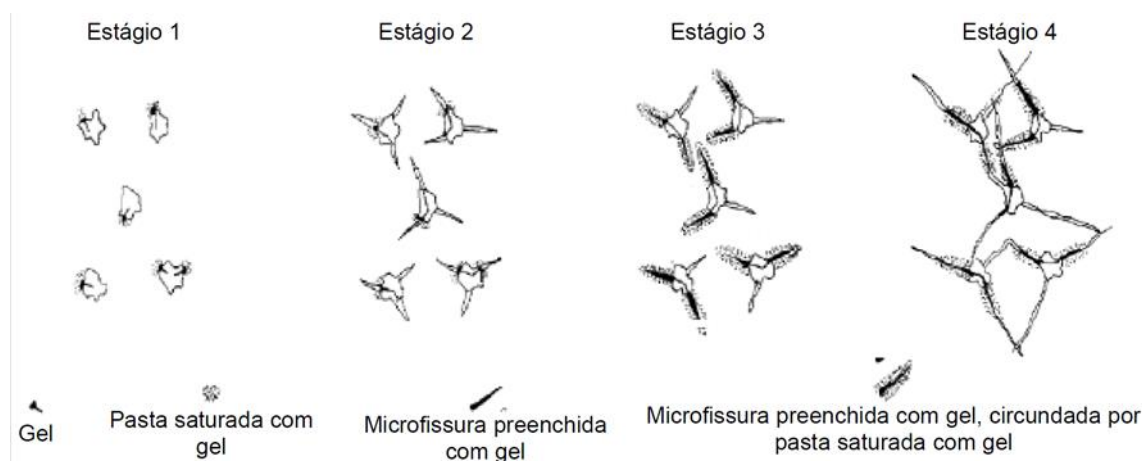
A representação do mecanismo de ataque dos íons (K^+ , Na^+ e Ca^{2+}) aos agregados reativos proposto por Wang e Gillott (1991) está descrita na Figura 20.

Hobbs (1988) relata dois mecanismos de expansão por RAS, sendo o primeiro de crescimento do gel por absorção dos fluidos dos poros, e o segundo é conhecido como teoria da pressão celular osmótica.

A teoria da absorção propõe que expansão do gel depende da concentração de volume dele, sua taxa de crescimento e suas propriedades físicas. Taxas lentas de crescimento do gel geram tensões internas que podem ser dissipadas pela migração do gel através do concreto. Taxas de crescimento rápidas geram altas tensões internas capazes de gerar trincas e expansões no concreto (HOBBS, 1988).

Na Figura 21 é possível observar como as fissuras se formam pela teoria da absorção. No estágio 1 ocorre o crescimento do gel, o qual gera pressões internas, porém sem gerar microfissuras. No estágio 2 as tensões tem capacidade para gerar microfissuras próximas as partículas reagentes, porém sem expansões significativas. No estágio 3, ocorre aumento das tensões internas devido a migração de gel para as microfissuras. No estágio 4 ocorrem grandes expansões, pois as tensões internas em torno das microfissuras cheias de gel são grandes e causam extensas microfissuras (HOBBS, 1988).

Figura 21 – Modelo idealizado para representar a indução de fissuras.



Fonte: HOOBS, 1988 apud Couto, 2008.

A teoria da pressão celular osmótica foi sugerida por Hansen e essa afirma que a pasta de cimento atua como uma membrana impermeável aos íons silicatos, porém permitindo a difusão de água e íons Ca^{2+} , K^+ , Na^+ . Sendo assim, qualquer local de reação exerceria uma pressão crescente na pasta de cimento.

A última teoria utilizada para explicar a expansão do gel sílico-alcálico é conhecida como teoria da dupla camada elétrica e foi desenvolvida por Prezzi *et al.* (1997). Quando uma fase sólida entra em contato com um líquido, a superfície do sólido fica carregada, ou seja, a interface é eletrificada. Essas cargas em excesso alteram as propriedades das fases sólidas e líquidas. Na reação álcali-sílica há a interação da superfície da sílica altamente carregada com a solução alcalina dos poros do concreto. Essa interação resulta na dissolução da sílica e formação de um gel expansivo. Portanto os fenômenos de superfície podem determinar as mudanças de volume dos géis.

Após a despolimerização da sílica, devido ao ataque dos íons presente nos poros, os íons K^+ , Na^+ e Ca^{++} formam uma dupla camada difusa em sua superfície e a carga líquida é nula. A dissolução da sílica ocorre constantemente, os íons são difundidos nas áreas afetadas, dependendo da continuidade dos fluidos nos poros. Devido a constante dissolução da sílica, a concentração de íons aumenta com o tempo, a espessura da camada dupla e as forças de repulsão diminuem. Existe uma distância de aproximação, na qual as forças de repulsão são superadas pelas forças de Van der Waals, formando o gel (PREZZI *et al.*, 1997).

Para Prezzi *et al.* (1997) as forças de repulsão estão diretamente relacionadas com a área interfacial entre a sílica e solução dos poros, pois quanto maior essa área, maior será a quantidade de água que pode ser adsorvida. A espessura da dupla camada elétrica e as forças de repulsão são controladas pela valência e concentração dos íons. Quando esses são monovalentes (Na^+ e K^+), apresentam maiores forças de repulsão e maiores espessuras da dupla camada elétrica do que os íons bivalentes (Ca^{++}), quando numa mesma concentração.

2.4.2 Influência da realcalinização na reação álcali-sílica

Conhecendo-se os dois processos, realcalinização e reação álcali-agregado, pode-se agora discutir as interferências entre eles, com o objetivo de entender se a realcalinização irá ajudar a fornecer as condições propícias para a ocorrência da reação álcali-sílica. A realcalinização aumenta o pH, fornece íons alcalinos e hidroxilas ao concreto, além de fornecer umidade durante o tratamento, fatores importantes para ocorrência da RAS. Devido a passagem de corrente na RAE é possível que ocorra aumento de temperatura, catalisando a reação.

Os estudos sobre os efeitos colaterais dos tratamentos eletroquímicos têm focado na extração de cloretos, devido ao fato de necessitar maior tempo de tratamento e aplicação de maior densidade de corrente em relação à realcalinização eletroquímica, e, portanto, os efeitos colaterais são mais relevantes. Porém as conclusões também são válidas para a RAE, principalmente quando o efeito colateral é a reação álcali-sílica, devido ao uso do eletrólito de Na_2CO_3 (MIETZ, 1998). Portanto algumas das referências utilizadas nesse capítulo trata da interferência da extração de cloretos (dessalinização) na RAS.

Quando o concreto sofre carbonatação, os hidróxidos alcalinos e de cálcio são convertidos em carbonatos, a relação cal/sílica do C-S-H é reduzido abaixo de 1,4, aumentando a capacidade de absorção dos álcalis, e a matriz de cimento é densificada, dificultando a mobilidade da água e dos íons. Todos esses fatores ajudam a reduzir a RAS, porém a realcalinização pode aumentar novamente a reatividade devido a entrada de íons sódio e produção de OH^- por eletrólise no aço, compensando a falta de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (AL-KADHIMI *et al.* 1999).

Mietz (1998) afirma que a realcalinização aumenta a concentração de hidroxila ao redor do aço, sendo benéfico contra a corrosão, porém pode iniciar ou acelerar a RAS se houver agregados reativos no concreto.

Bennett *et al.* (1993) fizeram testes em concretos com dois meses de idade, esses foram preparados com o mesmo tipo de cimento (tipo 1, de acordo com a ASTM C150, 2018) e teor de cloretos de 3,5 kg/m³ de concreto. Os concretos diferiam pelos agregados, sendo esses: quartzo inerte, chert reativo ou opala reativa. As condições desse experimento foram: densidade de corrente de aproximadamente 6 A/m², densidade de carga total de até 3000 Ah/m² e eletrólito de borato de sódio de 0,3 mol/L. O concreto contendo opala foi o único que sofreu danos após o tratamento, desenvolveu rachaduras e gel álcali-sílica. O concreto de referência com opala, pelo qual não passou corrente, apresentou poucos danos, pequenas fissuras. Portanto eles concluíram que o tratamento de remoção eletroquímica de cloreto pode acelerar o início da reatividade álcali-sílica em concretos contendo agregados reativos, especialmente a opala.

Segundo Page e Yu (1995), o fluxo de corrente da dessalinização gera uma redistribuição dos álcalis, podendo desencadear a RAS. As amostras de concreto desse trabalho não possuíam cloretos e possuíam certa proporção de material silicoso potencialmente reativo. O teor de álcalis da amostra foi controlado para ficar em um nível abaixo do necessário para produzir uma expansão significativa em um ambiente úmido. Essas amostras foram expostas a seguintes densidades de corrente: 0, 1, 3, 5 e 8 A/m² por um período de 4, 8 e 12 semanas. As expansões foram medidas por um período de até um ano. A amostra de referência, pela qual não passou corrente, e a amostra que foi exposta a 1 A/m² por 4 semanas não apresentaram danos, todas as outras apresentaram expansões e rachaduras nas proximidades do cátodo.

Esses danos foram atribuídos ao acúmulo de álcalis ao redor da armadura, causado pelo fluxo de corrente. Não é possível elaborar uma relação simples entre a expansão das amostras e a quantidade de carga que passa pelo cátodo, porém sabe-se que as maiores expansões são observadas quando a densidade de carga está entre os valores de 2700 e 5500 Ah/m². Isso é explicado pelo fato dos géis com diferentes relações Na₂O/SiO₂ apresentarem diferentes propriedades de inchamento e que essa relação depende também da duração do fluxo de corrente. Portanto os autores concluíram que a aplicação de corrente catódica pode gerar RAS expansiva

e sugerem cuidado ao aplicar tratamento eletroquímico em concreto armado com agregados potencialmente reativos.

Porém Miller (1998) afirma que é improvável que esse acúmulo de íons metálicos ao redor do aço gere problemas de expansão por RAS em condições reais. Pois na dessalinização não é adicionado íons metálicos ao concreto, e espera-se que após o tratamento os íons se dissipem com o tempo e o pH seja reestabelecido. Também deve-se atentar a grande diferença de tempo entre o processo de dessalinização (semanas) e os efeitos da RAS (anos, décadas). Como na realcalinização eletroquímica são adicionados íons metálicos ao concreto, é válido analisar se o aumento de concentração formado nas proximidades da armadura irá se dissipar com o tempo, como afirma Miller (1998) para o caso da dessalinização. Pois a entrada de íons alcalinos não só aumenta a concentração no concreto como um todo, como pode dificultar a difusão dos íons que foram atraídos para a armadura.

Al-kadhimi *et al.* (1999) concluíram com seus experimentos que o concreto totalmente carbonatado e realcalinizado expande menos que o concreto não carbonatado e da mesma forma que o concreto carbonatado sem tratamento, como mostrado na Tabela 1. Segundo os autores, isto ocorre, pois o tratamento não eleva a concentração de hidroxilas ao limiar de expansão, além de o concreto carbonatado ter muito menos hidróxido de cálcio, o qual é bastante importante para a RAS. Portanto eles concluem que é improvável que o concreto realcalinizado apresente RAS.

Tabela 1 – Expansão da reação álcali-agregado depois de um ano de estocagem das amostras a 38 °C e 100% de umidade relativa (mm/m)

Condições do concreto	Referência		Parcialmente carbonatado		Completamente carbonatado		Tipo de tratamento
	Não tratado	Tratado	Não tratado	Tratado	Não tratado	Tratado	
Referência	0,11	0,11	0,11	0,16	0,06	0,06	R.A.E
Parcialmente contaminado por cloretos	0,17	1,40	0,11	0,31	0,05	0,18	E.E.C
Completamente contaminado por cloretos	0,26	1,01	0,16	0,68	0,04	0,14	E.E.C

Fonte: Al-kadhimi *et al.* (1999).

As reações álcalis silicatos podem ocorrer em teores de umidade em que não ocorrem expansões. Portanto existe a preocupação de que as expansões ocorram

durante o tratamento devido a necessidade de saturar o concreto. Porém Miller (1998) acredita que devido à grande diferença na escala de tempo da dessalinização e retorno aos ciclos originais de umidade com os fenômenos da RAS, é improvável que isso ocorra na prática. Essa afirmação também é válida para RAE, pois é um tratamento que leva menos tempo que a dessalinização.

Não se sabe o valor exato de pH necessário para a ocorrência da RAS, porém por análise dos silicatos de sódio e potássio análogos, acredita-se que seja um valor de pelo menos 12,5. Sendo assim o concreto realcalinizado não possui pH propício a reação álcali-sílica, pois uma solução de 1 mol/L de carbonato de sódio tem pH = 10,6, sendo muito baixo para a reação.

Porém em uma realcalinização com tempo de duração muito longo, aumenta-se o risco de o sódio chegar as áreas não carbonatadas, aumentando a probabilidade de ocorrência da reação. Na prática, percebe-se que o transporte de íons para regiões não carbonatadas é muito difícil e lento. Dessa forma é possível garantir a segurança controlando o pH e monitorando a difusão do sódio (MILLER, 1998).

Segundo Araújo (2009), embora existam informações que embasem a crítica da utilização da realcalinização em concretos com agregados reativos, deve-se lembrar que se o agregado nunca apresentou RAA em uma estrutura de concreto com mais de 10 anos com o pH original, a realcalinização não haveria de iniciar a reação, sendo que o tratamento vai retornar o pH a valores próximos do original.

Porém o aumento de pH não é o único fator que aumenta a probabilidade de RAA na RAE. O aumento de pH ocorre em decorrência da produção de íons hidroxilas e do fornecimento de íons alcalinos. As hidroxilas são as responsáveis por atacar tanto a superfície da sílica quanto as ligações mais internas, formando monômeros de sílica. Esses quando em contato com íons alcalinos formam o gel álcali-sílica. Esse gel é higroscópico e aumenta de volume quando em contato com umidade, a qual também é fornecida pela RAE.

Miller (1998) diz que para decidir se o tratamento eletroquímico deve ser utilizado em estruturas com probabilidade de ocorrência de RAS é necessário lembrar que a RAE vai resolver um problema existente, a corrosão, e a RAS é apenas uma probabilidade de ocorrer. Segundo Gonçalves *et al.* (2003), Sims e Poole (2017) deve-se analisar a reatividade do agregado antes de aplicar o tratamento e em caso de ser reativo, o tratamento deve ser desencorajado.

Como pode ser verificado pela literatura disponível, ainda há divergências e lacunas a serem respondidas quanto a interação dos processos de RAE e RAS, demonstrando a necessidade de pesquisas neste sentido. Assim, este trabalho tem por objetivo verificar se a RAE fornece as condições necessárias para a ocorrência das reações álcali-agregado, e expansão do gel álcali-sílica. Dessa forma será possível determinar se a RAE pode ser aplicada em estruturas contendo agregados reativos e o perigo de aplicá-la.

3 METODOLOGIA

O concreto em seu estado original apresenta pH altamente alcalino. Nestas condições, no concreto armado, forma-se uma película passivadora sobre a armadura, a camada de passivação. Porém quando a estrutura de concreto está em contato com o CO_2 do ambiente, o concreto sofre um processo conhecido como carbonatação, com alterações em sua microestrutura e redução do pH para valores em torno de 9. Esta reação ocorre da superfície do material para seu interior e quando a frente de carbonatação alcança a armadura ocorre a despassivação do aço, estando este suscetível ao início do processo de corrosão.

Para prevenir a corrosão ou tentar pará-la, pode-se aplicar a realcalinização eletroquímica ou química, tratamentos capazes de reestabelecer o pH original do concreto e repassivar a armadura. Porém esse tratamento, caso o agregado seja potencialmente reativo, pode apresentar alguns efeitos colaterais, como a reação álcali-sílica, devido ao aumento do número de hidroxilas e álcalis no interior do concreto e também pelo aumento da concentração de íons alcalinos ao redor da armadura devido a polarização da mesma para o caso de realcalinização eletroquímica.

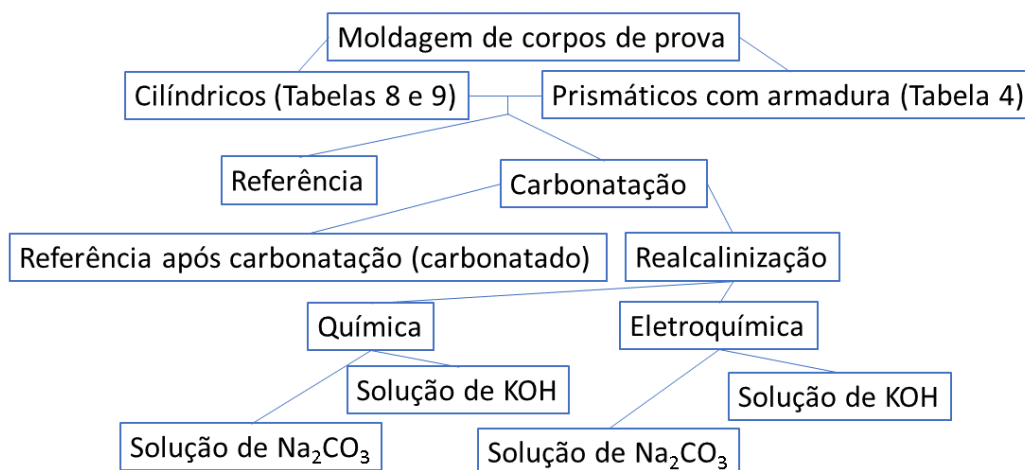
3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O programa experimental consistiu em verificar qual solução eletrolítica é capaz de realcalinizar o concreto, repassivar a armadura e causar o mínimo de interferência em sua microestrutura capaz de gerar reações álcali-agregado. Para isto corpos de prova de concreto foram submetidos as condições de carbonatação acelerada e posterior realcalinização eletroquímica e química, a fim de verificar o comportamento dos concretos realcalinizados em relação à reação álcali-agregado, variando o agregado (potencialmente reativo e potencialmente inerte) e as soluções eletrolíticas utilizadas na realcalinização.

Um esquema do programa experimental está apresentado na Figura 22. Pode-se observar que os corpos de prova passaram pela carbonatação acelerada, seguido pela realcalinização, tanto em solução de Na_2CO_3 como em solução de KOH . Antes de cada etapa foram retirados corpos de prova para servirem de referência.

Dessa forma foi possível verificar a influência da realcalinização, da solução eletrolítica e da carbonatação nas reações álcali-agregado.

Figura 22 – Esquema do programa experimental.



Fonte: Autor.

O número de corpos de provas, moldados e ensaiados, e suas características estão apresentados nas Tabela 4, Tabela 8 e Tabela 9. Os corpos de prova cilíndricos foram utilizados para os ensaios de resistência a compressão, absorção capilar e ensaio colorimétrico, os corpos de prova prismáticos foram utilizados para os ensaios de potencial de corrosão, microscopia óptica e eletrônica, FRX e DRX e ensaio colorimétrico.

3.2 VARIÁVEIS DE ESTUDO

Para atingir os objetivos propostos foram selecionadas as seguintes variáveis:

- ✓ Agregados: foi estudado o efeito da RAE e RAQ em dois tipos de agregado, potencialmente reativos e potencialmente inócuo a reação álcali-agregado.
- ✓ Eletrólitos: as soluções de hidróxido de potássio e carbonato de sódio foram utilizadas nas RAE e RAQ com o objetivo de verificar sua eficiência e influência sobre a reação álcali-sílica.
- ✓ Carbonatação: foram ensaiados e analisados corpos de provas carbonatados e não carbonatados, quanto a absorção capilar e reação álcali-sílica. A presença do gel álcali-sílica foi analisada em corpos de

prova que não passaram por carbonatação, que passaram por carbonatação e, que passaram por realcalinização.

- ✓ Eletrólise da água: devido a aplicação de corrente elétrica entre a armadura e o ânodo na RAE, ocorre a eletrólise da água na superfície da armadura, produzindo hidroxilas que ajudam na realcalinização. As hidroxilas reagem quimicamente com os agregados reativos, permitindo a formação do gel álcali-sílica. Portanto será realizado RAQ para comparar com a RAE e verificar a influência da eletrólise na ocorrência de RAS.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E PRODUÇÃO DO CONCRETO

O traço unitário adotado para o concreto foi de 1:2:3 com relação água cimento de 0,65. Foi escolhido esse traço devido a boa trabalhabilidade e adensamento apresentados. O valor de a/c foi definido por ser o maior permitido pela NBR 6118 (2014), garantindo maior porosidade ao concreto, conseqüentemente acelerando a carbonatação e a realcalinização, permitindo a execução da pesquisa dentro do cronograma. A relação água cimento de 0,65 representa a realidade das obras brasileiras, principalmente as mais antigas, uma vez que os limites de relação água/cimento eram menos rigorosos em estruturas executadas antes de 2002, momento onde os conceitos de durabilidade e classe de agressividade foram reforçados nas normativas de forma mais evidente.

O cimento selecionado para a pesquisa foi o cimento Portland CP-II-F, classe 32. O cimento teve suas propriedades físicas e químicas determinadas pelos ensaios de fluorescência de raios X (Tabela 2), difração de raios X (Figura 23) e massa específica ($\rho = 3,015 \text{ g/cm}^3$) de acordo com a NBR 16605 (ABNT, 2017). Os dados de FRX foram obtidos a partir de um espectrômetro PANalytical Axios Max e os dados de DRX a partir do difratômetro PANalytical EMPYREAN, ambos em pastilhas de pó prensadas.

Tabela 2 – FRX do cimento.

CaO (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	TiO ₂ (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	SrO (%)	MnO (%)	P.F. (%)
63,40	18,40	3,60	5,16	4,45	2,83	0,23	1,30	0,20	0,18	0,23	<0,10	

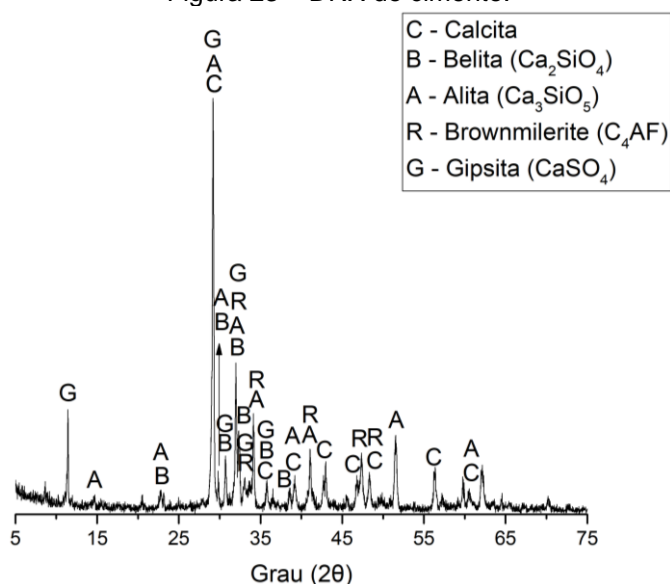
Fonte: o autor.

A ASTM C150 (2021) classifica os cimentos com teor de álcalis equivalentes superior a 0,6% como de alta alcalinidade. Fazendo o cálculo do teor de álcalis equivalentes com os valores da Tabela 2, obtém-se o valor de 1,055% (Equação (26)), portanto esse cimento é classificado como de alta alcalinidade e em condições propícias pode gerar reação álcali-sílica.

$$Na_2O_{eq} = Na_2O + 0,658 * K_2O = 0,2 + 0,658 * 1,3 = 1,055\% \quad (26)$$

O DRX do cimento está apresentado na Figura 23, onde é possível verificar a presença das principais fases minerais do cimento, ou seja, C_3S , C_2S , C_4AF , gipsita e calcita.

Figura 23 – DRX do cimento.



Fonte: o autor

As características físicas e químicas fornecidas pelo fabricante do cimento estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Caracterização física e química do cimento CP-II-F 32

Exigências físicas e mecânicas								
	Finura		Tempo de pega		Resistência à compressão			
	Blaine (cm ² /g)	#200 (%)	#325 (%)	Início de pega (min)	Fim de pega (min)	03 dias (Mpa)	07 dias (Mpa)	28 dias (Mpa)
Exigência	0	≤12	0	≥60	≤600	≥10	≥20	≥32
Média	4,346	4	12,2	261	305	25,5	31,3	36,5
Desvio Padrão	161	0,9	1,7	22	20	1,6	1,7	1,6
Qtd de dados	21	21	21	21	21	21	21	21
Exigências Químicas (%)								
	MgO	SO3 Média	Perda ao fogo média	Resíduo insolúvel				
Exigência		≤4,5	≤12,5	0				
Média	4,8	2,7	11,8	0				
Desvio Padrão	0,3	0,2	0,5	0				
Qtd de dados	21,0	21,0	21,0	0				

Fonte: Intercement (2020).

Foram moldados corpos de prova com agregados reativos a álcalis, e com agregados inócuos. Os agregados foram denominados como A e D, esta nomenclatura foi adotada para preservar o anonimato das empresas fornecedoras dos agregados. Esses agregados foram escolhidos pelas suas reatividades previamente caracterizadas pelo grupo de pesquisa da Universidade Estadual de Ponta Grossa e por serem agregados da região de Ponta Grossa – PR. Os agregados inócuos foram os extraídos da pedreira A, tanto graúdo como miúdo. Os agregados reativos, tanto graúdos como miúdos, são os provenientes da pedreira D.

Apesar do conhecimento prévio sobre a reatividade dos agregados, nesta pesquisa procedeu-se a execução do ensaio de expansão de barras de argamassa, normalizado pela NBR 15577-4 (2018), para caracterização do lote específico utilizado. A Figura 24 mostra o relógio comparador utilizado para a realização do ensaio de expansão de barras de argamassa, a Figura 24 (a) mostra o relógio comparador com a barra de aço utilizada para calibrá-lo e a Figura 24 (b) mostra uma barra de argamassa sendo medida.

Figura 24 – Relógio comparador utilizado para aferir expansões, (a) relógio comparador com barra de calibração, (b) relógio comparador medindo a expansão de uma barra de argamassa.



Fonte: Farias (2019).

Para água de amassamento foi utilizada a água proveniente da rede pública de abastecimento da cidade de Ponta Grossa – PR, fornecida pela Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR).

Os corpos de prova foram curados por 28 dias, imersos em água, permitindo que a microestrutura do concreto tivesse um bom desenvolvimento, principalmente o hidróxido de cálcio - portlandita, o qual é relevante para as análises.

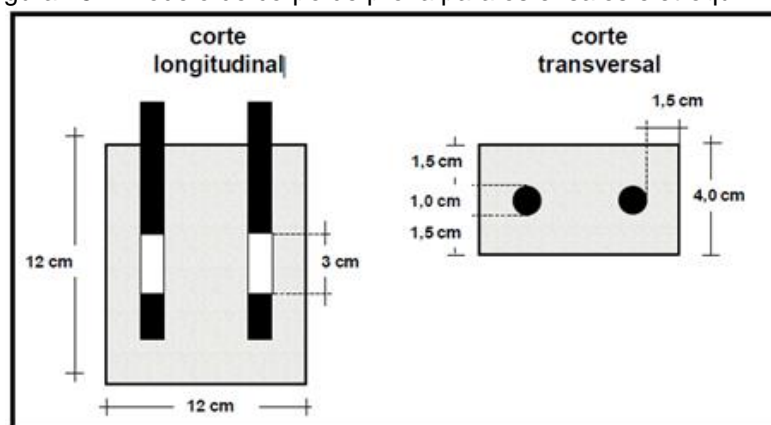
Para a execução dos ensaios de microscopia eletrônica e óptica, DRX e FRX e potencial de corrosão foram moldados corpos de provas prismáticos com dimensões 12 x 12 x 4 cm (Tabela 4) e para os ensaios de resistência à compressão e absorção capilar foram moldados corpos de prova cilíndricos de 5 x 10 cm (Tabela 8 e Tabela 9).

Nos corpos de prova prismáticos foi utilizado revestimento de 15 mm, não citado na NBR 6118 (2014), porém ajudou a reduzir o tempo necessário para carbonatação e realcalinização. Esse revestimento não é raro de ser encontrado em obras mais antigas, pois a NBR 6118 (1980) tinha regras menos exigentes em relação a espessura de revestimento das estruturas de concreto.

Cada um desses corpos de prova prismáticos tinha duas barras de aço carbono CA-50 com diâmetro de 8 mm e comprimento de 25 cm. As barras foram revestidas com fita isolante, deixando apenas dois centímetros nas pontas externas e três centímetros no interior do corpo de prova descobertos, como mostrado na Figura 25. Os três centímetros internos de barra descoberta são para determinar uma área constante de exposição de aproximadamente 7,5 cm², permitindo o cálculo de

densidade de corrente passante pela superfície do aço, no caso da realcalinização eletroquímica.

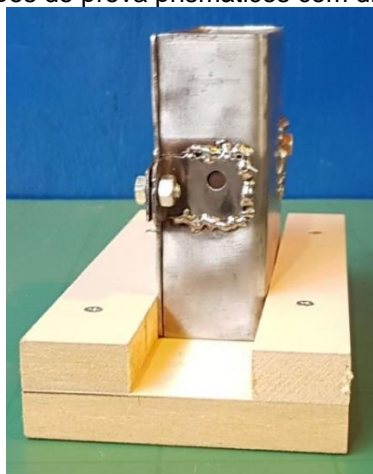
Figura 25 – Modelo de corpo de prova para os ensaios eletroquímicos.



Fonte: Adaptado de Araújo (2009).

A fôrma para moldagem dos corpos de prova foi fabricada com aço carbono e sua base em madeira. Um exemplo do molde pode ser visto na Figura 26.

Figura 26 – Forma dos corpos de prova prismáticos com dimensões de 12 x 12 x 4 cm.



Fonte: Autor.

Na Tabela 4 está apresentada a relação de todos os corpos de prova prismáticos e os processos pelos quais eles passaram. Na primeira coluna está especificado o tipo de agregado utilizado, reativo ou inócuo, na segunda o formato do corpo de prova, prismático com dimensões de 12 x 12 x 4 cm, a terceira coluna indica se o corpo de prova passou ou não pela carbonatação acelerada, a quarta e a quinta coluna indicam por qual tratamento de realcalinização o corpo de prova passou, eletroquímica (RAE) ou química (RAQ), a sexta coluna indica qual solução eletrolítica foi utilizada, hidróxido de potássio ou carbonato de sódio e a última é referente ao número de corpos de prova que foram moldados para passar pelos respectivos tratamentos e ensaios.

Tabela 4 – Corpos de prova que foram moldados para carbonatação, realcalinização química e eletroquímica e soluções utilizadas.

Tipo de agregado	Tipo de corpo de prova	Carbonatação	RAE	RAQ	Solução	Número de corpos de prova
Reativo	Prismático	Não	Não	Não	-	3
Reativo	Prismático	Sim	Não	Não	-	3
Reativo	Prismático	Sim	Sim	Não	2,5 mol/L de KOH	5
Reativo	Prismático	Sim	Sim	Não	1 mol/L de Na ₂ CO ₃	5
Reativo	Prismático	Sim	Não	Sim	2,5 mol/L de KOH	3
Reativo	Prismático	Sim	Não	Sim	1 mol/L de Na ₂ CO ₃	3
Inócuo	Prismático	Não	Não	Não	-	3
Inócuo	Prismático	Sim	Não	Não	-	3
Inócuo	Prismático	Sim	Sim	Não	2,5 mol/L de KOH	5
Inócuo	Prismático	Sim	Sim	Não	1 mol/L de Na ₂ CO ₃	5
Inócuo	Prismático	Sim	Não	Sim	2,5 mol/L de KOH	3
Inócuo	Prismático	Sim	Não	Sim	1 mol/L de Na ₂ CO ₃	3

Fonte: Autor.

3.4 CARBONATAÇÃO

A carbonatação foi realizada em uma autoclave, esta era preenchida diariamente de gás carbônico até a pressão de 1,5 Kgf/cm². Para manter a câmara úmida, foi deixado uma camada de água no fundo da autoclave, com cinco centímetros de altura. Os corpos de prova que não sofreram carbonatação, ficaram em condições ambientes de laboratório. Foi deixada uma película de água no fundo do recipiente de armazenamento dos corpos de prova, para simular a umidade da autoclave.

Os corpos de prova foram deixados na autoclave por dezesseis dias, tempo suficiente para que todos apresentassem total carbonatação das suas seções transversais. A

Figura 27 mostra a seção transversal de um corpo de prova no dia em que foi encerrada a carbonatação, no qual foi aspergido solução de fenolftaleína, comprovando sua total carbonatação.

Figura 27 – Corpo de prova carbonatado após dezesseis dias na autoclave.

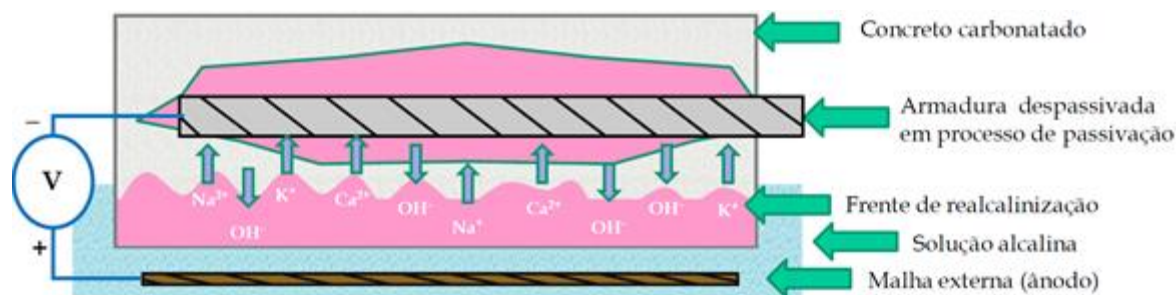


Fonte: o autor.

3.5 REALCALINIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

A realcalinização eletroquímica consiste em aplicar uma corrente elétrica entre uma malha de aço inoxidável (ânodo) e a armadura do concreto (cátodo). Dessa forma ocorrerá a eletrólise da água na proximidade da armadura, sendo ela a principal responsável pelo aumento da alcalinidade nessa região. Além disso, é colocado uma solução eletrolítica (KOH e Na_2CO_3) em contato com o concreto e o ânodo, os íons alcalinos presentes nessa solução são positivos e conseqüentemente são atraídos pela armadura que está carregada negativamente (Figura 28). Dessa forma se consegue realcalinizar todo o concreto de cobertura.

Figura 28 - Princípio da realcalinização eletroquímica.



Fonte: Adaptado de Araujo (2004).

Para aplicar a corrente elétrica foi utilizada uma fonte retificadora da marca Minipa modelo MPS-33, mostrada na Figura 29. Ela fornece corrente contínua e constante, ou seja, ela ajusta a voltagem de saída para manter a corrente de saída sempre no valor informado. Ela é capaz de fornecer até 3 A de corrente e tensão de até 30 V. Dessa forma é possível controlar a densidade de corrente aplicada durante o tratamento, a qual não pode ser superior a 4 A/m². Nesse trabalho foi utilizada uma densidade de corrente de 1 A/m², conforme recomendação da EN 14038-1 (CEN, 2005). Quando operando em corrente contínua, caso desse trabalho, ela apresenta uma precisão de 1%, estabilidade menor que 0,8% e ripple ruído menor que 3 mA rms.

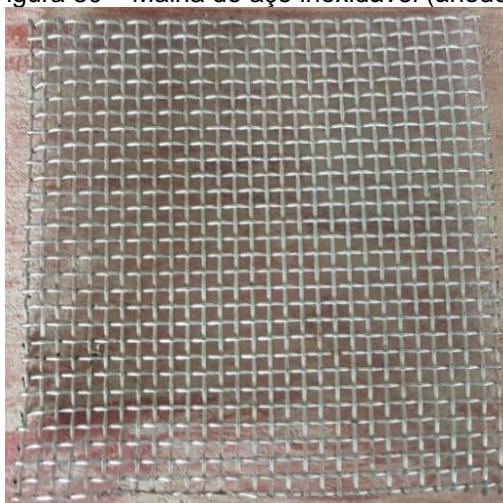
Figura 29 – Fonte Minipa modelo MPS-33.



Fonte: Autor.

Como ânodo foi utilizada uma malha de aço inox, pois ela é consumida mais lentamente que o aço carbono e tem custo menor do que o titânio, comumente utilizado nesse tipo de tratamento. A malha de aço inox possuía dimensões de 15 x 15 cm, a qual era capaz de cobrir toda a superfície do concreto a ser tratado, ela está mostrada na Figura 30.

Figura 30 – Malha de aço inoxidável (ânodo).



Fonte: Autor.

Como solução eletrolítica, fonte dos íons alcalinos, foram utilizadas as soluções de hidróxido de potássio P.A. (KOH) e carbonato de sódio P.A. (Na_2CO_3), detalhadas na Tabela 5. O sistema montado com esses materiais está apresentado na Figura 31.

Tabela 5 – Concentrações das soluções utilizadas na realcalinização dos corpos de prova.

Solução	Concentração (mol/L)	pH	Fonte
Na_2CO_3	1	12	Mietz (1998)
KOH	2,5	13	Araujo (2004)

Fonte: Adaptado de Araújo (2009).

Figura 31 – Sistema montado para realcalinização eletroquímica.



Fonte: Autor.

3.6 REALCALINIZAÇÃO QUÍMICA

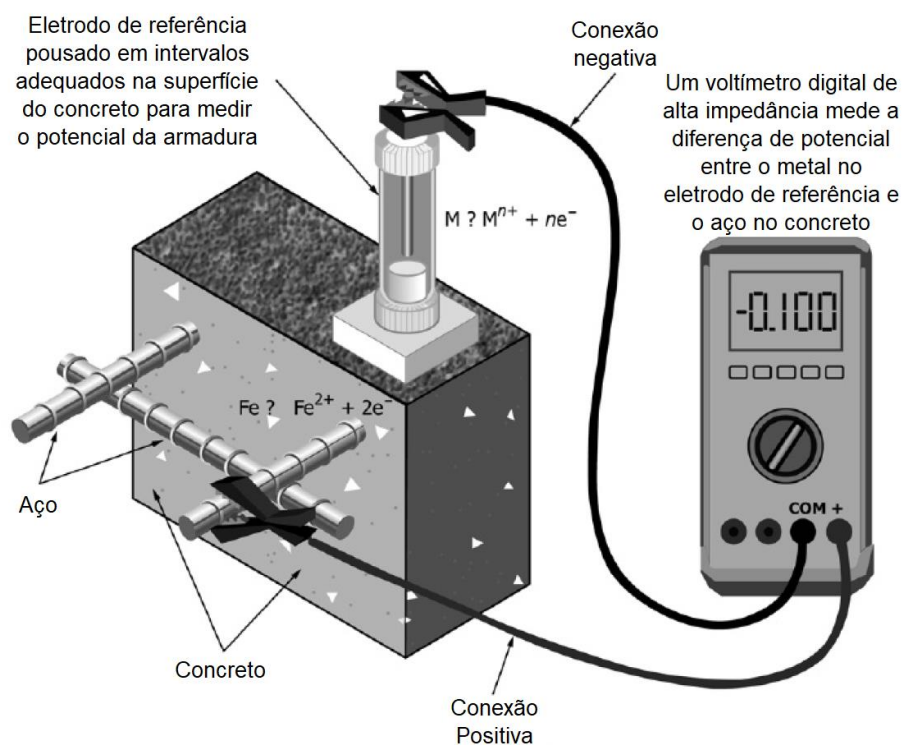
Os corpos de prova de concreto foram imersos em solução eletrolítica de Na_2CO_3 (1 mol/L) e KOH (2,5 mol/L) até que a frente de realcalinização atingisse as armaduras. Para verificar a frente de realcalinização, alguns corpos de prova foram desbastados para aspensão de fenolftaleína, quando toda a seção desejada apresentava coloração carmim, encerrava-se o tratamento.

3.7 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.7.1 Potencial de corrosão

O procedimento de medida do potencial de corrosão é normalizado pela ASTM C876 (2015). Mede-se a diferença de potencial entre a armadura e um eletrodo de referência. Os eletrodos mais utilizados são os de cobre/sulfato de cobre (ESC) e os de calomelano saturado (ECS), sendo esse último o utilizado nesse trabalho. O procedimento é conectar um voltímetro, com resolução de milivolts, à armadura e ao eletrodo de referência. O eletrodo deve estar em contato com a superfície do concreto através de uma esponja úmida de alta condutividade elétrica. A montagem do sistema pode ser observada na Figura 32.

Figura 32 – Montagem do sistema para determinar o potencial de corrosão da armadura.



Fonte: Adaptado de ASTM C876 (2015).

Os potenciais de corrosão são medidas qualitativas do estado superficial da armadura, indicando se a armadura se encontra em estado ativo ou passivo, permitindo descobrir as regiões em que podem ocorrer corrosão. Pela Tabela 6 pode-se ver a correlação entre o potencial de corrosão medido, utilizando um eletrodo de cobre/sulfato de cobre, e a probabilidade de ocorrer a corrosão. Para converter os potenciais de corrosão medidos com o eletrodo de calomelano para os potenciais do eletrodo de Cu/CuSO₄, deve-se somar os valores obtidos ao valor de -66 mV, podendo assim comparar com os valores da ASTM C876 (2015).

Tabela 6 – Critérios de avaliação da corrosão através de medidas de potencial de corrosão.

Ecorr (mV, Cu/ CuSO ₄)	Ecorr (mV, SCE)	Probabilidade de corrosão
>-200	>-134	< 10%
Entre -200 e -350	Entre -134 e -284	50%
<-350	<-284	>90%

Fonte: ASTM C876 (2015).

3.7.2 Indicadores de Ph

A solução de fenolftaleína foi utilizada como indicadora de pH, servindo para acompanhar a frente de carbonatação e de realcalinização. Esse indicador está detalhado na Tabela 7.

Tabela 7 – Características dos indicadores utilizados para verificação das frentes de carbonatação e realcalinização.

Indicador	Intervalo de mudança de cor		
	Intervalo de pH	Mudança de cor	Solução
Fenolftaleína [C ₆ H ₄ COOC(C ₆ H ₄ OH) ₂]	8,3 - 10	Incolor / vermelho carmim	Dissolver 1g do reagente em 50cm ³ de etanol e diluir com água até 100 cm ³

Fonte: Adaptado de Araújo (2009).

Para verificar a frente de carbonatação, foram colocados corpos de prova adicionais na autoclave. Essas amostras foram desbastadas até que após a aspersão de fenolftaleína verificou-se que não ocorreu mudança de cor nas proximidades da seção transversal, podendo assim encerrar a carbonatação acelerada. A frente de realcalinização foi verificada por rompimento dos corpos de prova e aspersão de fenolftaleína na região próxima à parte descoberta da armadura. Um exemplo de verificação da frente de realcalinização pode ser observado na Figura 33.

Figura 33 – Exemplo de corpo de prova totalmente realcalinizado.



Fonte: o autor.

3.7.3 Microscopia eletrônica de varredura e óptica

Logo após a realcalinização, eletroquímica e química, um corpo de prova de cada situação foi analisado quanto a presença de reação álcali-sílica. Para isso foram analisadas amostras por meio de microscopia eletrônica e ótica, procurando a presença do gel álcali-sílica e de possíveis fissuras que podem ser causadas pela expansão do gel.

As imagens em microscopia eletrônica foram obtidas com o uso de um microscópio FEG SEM, Tescan, Mira 3, com detectores SE, BSE e microssonda analítica de raios X Oxford X-Maxⁿ 50 (EDS), com metalização superficial das amostras. As imagens de microscopia óptica foram feitas utilizando-se um microscópio óptico do modelo ConfortView SZ61, da Olympus, instalado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da UEPG.

3.7.4 DRX e FRX

Depois dos procedimentos de ensaio, as amostras de concreto foram selecionadas e preparadas para a caracterização físico-química. Os corpos de prova foram pulverizados com a utilização de um soquete metálico e as amostras passantes na peneira de 0,075 mm foram separadas e utilizadas para as análises. Foram utilizadas as técnicas de DRX e FRX.

O ensaio de DRX teve por objetivo avaliar as fases minerais presentes nas amostras e foi realizado utilizando o difratômetro PANalytical EMPYREAN em pastilhas de pó prensados. O preparo das amostras para a coleta dos difratogramas foi realizado pela prensagem manual no próprio porta-amostra. A mensuração foi realizada entre 5° e 75° em varredura angular 2θ, com passo de 0,02° 2θ e tempo por passo de 1 s. Na análise foi utilizado um tubo com ânodo de cobre, 40 kV/30 mA e

uma fenda divergente de 1°. As fases químicas minerais foram identificadas por comparação com os padrões do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

O ensaio de FRX teve por objetivo identificar os elementos químicos presentes nas amostras, assim como estabelecer a proporção de cada. O ensaio foi feito em espectrômetro PANalytical Axios Max em pastilhas de pó prensadas.

3.7.5 Resistência à compressão

Foram moldados corpos de prova cilíndricos de 5 x 10 cm para ensaiá-los quanto à resistência à compressão, de acordo com a NBR 5739 (2018), intitulada “Concreto — Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos”. Na Tabela 8 estão representados: o número de corpos de prova que foram moldados para o ensaio de resistência à compressão, a idade de rompimento e as condições em que foram rompidos.

Os CP's 1 ao 4 foram moldados com o objetivo de verificar a resistência a compressão dos corpos de prova que não passaram por nenhum tipo de tratamento de realcalinização ou carbonatação nas idades convencionais de 7 e 28 dias. Os CP's 5 e 6 foram moldados com o objetivo de servirem de referência, pois não passaram por nenhum tratamento e nem carbonatação e foram rompidos juntamente com os corpos de prova que passaram por carbonatação e realcalinização química em hidróxido de potássio (2,5 mol/L) e carbonato de cálcio (1 mol/L). Os CP's 7 e 8 passaram apenas por carbonatação, os CP's 9 e 10 passaram por carbonatação e RAQ em hidróxido de potássio (2,5 mol/L), os CP's 11 e 12 passaram por carbonatação e RAQ em carbonato de sódio (1 mol/L).

Do CP 5 ao 12 todos foram rompidos na mesma idade, ou seja, ao final dos tratamentos de realcalinização química, isso foi feito com o objetivo de comparar as resistências nas mesmas idades para as diferentes condições de tratamento.

Do CP 1 ao 6 foram moldados três corpos de prova de cada situação, para ter-se um valor amostral. Do CP 7 ao 12 foram moldados 5 corpos de prova de cada situação, com dois a mais para permitir verificar a frente de carbonatação e realcalinização e ainda sobrar corpos de prova para ter-se o valor amostral.

Tabela 8 – Número de corpos de prova cilíndricos de 5 x 10 cm que foram moldados para o ensaio de resistência à compressão.

CP	Agregado	Quantidade	Idade (dias)	Condições
1	Reativo	3	7	7 dias de cura
2	Inócuo	3	7	7 dias de cura
3	Reativo	3	28	28 dias de cura
4	Inócuo	3	28	28 dias de cura
5	Reativo	3	Fim da RAQ	Não carbonatado
6	Inócuo	3	Fim da RAQ	Não carbonatado
7	Reativo	5	Fim da RAQ	Carbonatado
8	Inócuo	5	Fim da RAQ	Carbonatado
9	Reativo	5	Fim da RAQ	Realcalinizado (KOH)
10	Inócuo	5	Fim da RAQ	Realcalinizado (KOH)
11	Reativo	5	Fim da RAQ	Realcalinizado (Na ₂ CO ₃)
12	Inócuo	5	Fim da RAQ	Realcalinizado (Na ₂ CO ₃)

Fonte: o autor.

3.7.6 Absorção capilar

O ensaio de absorção capilar foi feito de acordo com a NBR 9779 (2012), intitulada “Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água por capilaridade”. Para isso foram moldados três corpos de prova cilíndricos de 5 x 10 cm para cada situação, como mostrado na Tabela 9.

Esses corpos de prova estão fora das dimensões mínimas exigidas pela norma, porém foram adotadas para permitir a carbonatação e realcalinização em tempo viável.

Os CP's 15 e 16 não passaram por carbonatação nem por realcalinização e portanto são de referência, e foram denominados com a sigla ÑC de não carbonatados, os CP's 17 e 18 passaram apenas por carbonatação acelerada e foram denominados de C de carbonatados, os CP's 19 e 20 passaram carbonatação acelerada e por RAQ em 2,5 mol/L de hidróxido de potássio e por isso foram denominados de K, os CP's 21 e 22 passaram por carbonatação acelerada e RAQ em 1 mol/L de carbonato de sódio e por isso denominados de Na.

Tabela 9 – Corpos de prova cilíndricos de 5 x 10 cm que foram moldados para ensaio de absorção capilar.

CP	Agregado	Quantidade	Condição
15	Reativo	3	Não Carbonatado (ÑC)
16	Inócuo	3	Não Carbonatado (ÑC)
17	Reativo	3	Carbonatado (C)
18	Inócuo	3	Carbonatado(C)
19	Reativo	3	RAQ em KOH (K)
20	Inócuo	3	RAQ em KOH (K)
21	Reativo	3	RAQ em Na ₂ CO ₃ (Na)
22	Inócuo	3	RAQ em Na ₂ CO ₃ (Na)

Fonte: Autor.

Após a finalização dos ensaios de realcalinização química, todos os corpos de prova da Tabela 9 foram secos em estufa e suas pesagens foram realizadas, em seguida eles foram esfriados em temperatura ambiente, após isso a face inferior dos corpos de prova foi colocada em contato com uma película de água de 5mm e deixou-se que água fosse absorvida. Pesagens foram realizadas após 3h, 6h, 24h, 48h e 72h de contato com a película de água e os resultados de absorção capilar foram obtidos com a fórmula apresentada na Equação (27).

$$C = \frac{m_{sat} - m_s}{S} \quad (27)$$

- C É a absorção de água por capilaridade, expressa em gramas por centímetro quadrado (g/cm²);
 m_{sat} É a massa saturada do corpo de prova que permanece com uma das faces em contato com a água durante um período de tempo específico, expresso em gramas (g);
 m_s É a massa do corpo de prova seco, assim que atingir a temperatura de (23 ± 2) °C, expressa em gramas (g);
 S É a área da seção transversal, expressa em centímetros quadrados (cm²).

Com esse ensaio busca-se verificar a colmatação dos poros do concreto pela carbonatação e realcalinização. Também será possível verificar qual a influência da presença de gel álcali-sílica na absorção capilar.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo serão apresentados os resultados de caracterização física e química dos agregados, a caracterização quanto sua reatividade a álcalis e a resistência dos concretos produzidos com cada agregado. Em seguida serão apresentados os resultados obtidos após carbonatação e tratamento de realcalinização química e eletroquímica para cada tipo de eletrólito, Na_2CO_3 e KOH e a comparação entre os resultados obtidos entre o tratamento químico e eletroquímico. Ao final do capítulo é comparado os tratamentos em relação aos eletrólitos e apresentados resumos dos principais resultados obtidos em relação a eficiência do tratamento e aparecimento de reação álcali-sílica.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS AGREGADOS

Para a produção dos concretos de análise foi adotado um traço de 1:2:3: 0,65. Como o objetivo foi avaliar o efeito da realcalinização no desenvolvimento das reações álcali-agregado, a caracterização dos agregados é etapa primordial. Foi utilizado um pedrisco (brita 0) como agregado graúdo, pois pela NBR 6118 (2014) a dimensão máxima característica do agregado graúdo não pode ser superior em 20% da espessura nominal do cobrimento, como o cobrimento é de 15 mm o DMC deve ser inferior a 18 mm. As características físicas dos agregados graúdos que foram determinadas e as respectivas normas que foram utilizadas estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Características físicas dos agregados graúdos e suas respectivas normativas.

Ensaio	Norma (ABNT)	A	D
Massa específica saturada superfície seca (g/cm^3)	NBR NM 53:2009	2,6	2,7
Massa específica seca (g/cm^3)	NBR NM 53:2009	2,6	2,8
Absorção de água (%)	NBR NM 53:2009	1,3	0,9
Teor de material pulverulento (%)	NBR NM 46:2003	0,8	0,6
Dimensão máxima do agregado (mm)	NBR NM 248:2003	12,7	12,7
Módulo de finura	NBR NM 248:2003	5,6	5,7

Fonte: Autor.

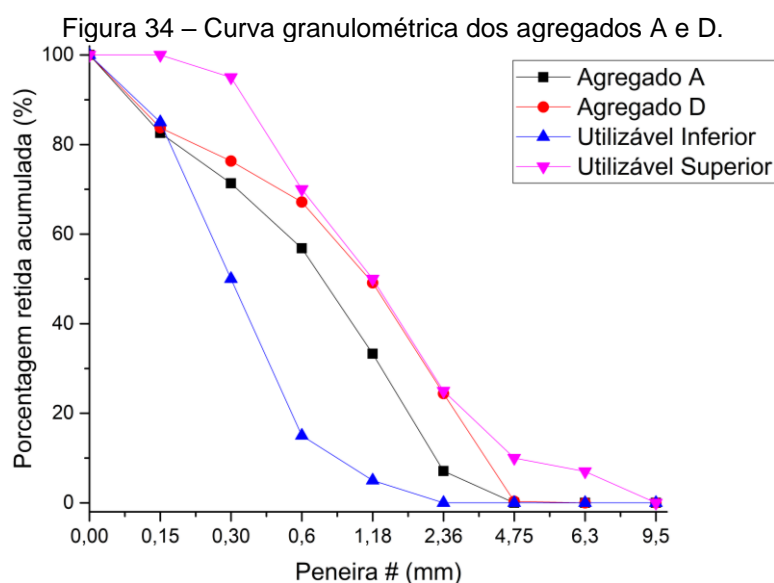
Os agregados miúdos tiveram suas características físicas determinadas de acordo com as normas mostradas na Tabela 11, e a distribuição granulométrica está

dentro da zona utilizável de acordo com a NBR 7211 (ABNT, 2009), como pode ser visto pela Figura 34.

Tabela 11 - Características físicas dos agregados miúdos.

Ensaio	Norma (ABNT)	A	D
Massa específica real (g/cm^3)	NBR NM 52:2009	2,5	2,8
Massa unitária (g/cm^3)	NBR NM 45:2006	1,4	1,5
Absorção de água (%)	NBR NM 30:2001	2,2	1,4
Teor de material pulverulento (%)	NBR NM 46:2003	11,1	10,7
Dimensão máxima do agregado (mm)	NBR NM 248:2003	4,8	4,8
Módulo de finura	NBR NM 248:2003	2,5	3,0

Fonte: Autor.

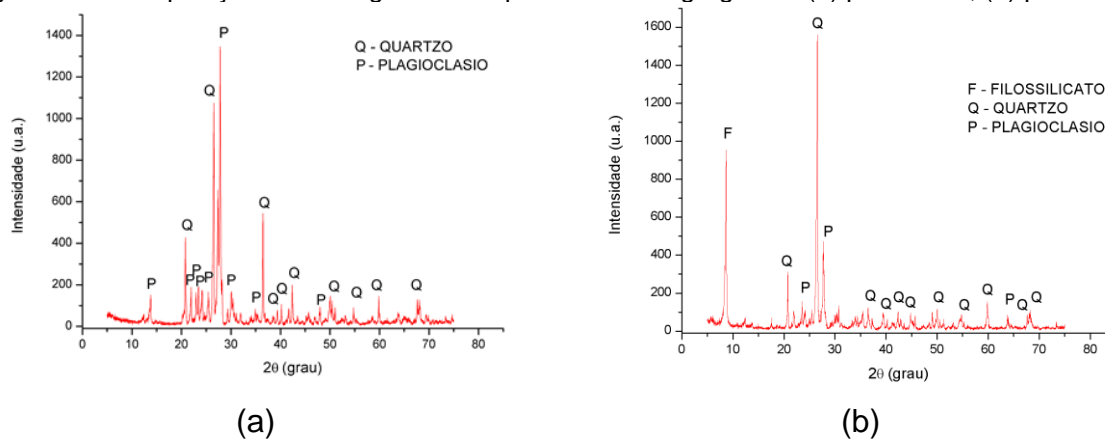


Fonte: o autor.

Nota-se pelas Tabela 10 e Tabela 11 que não há diferenças significativas entre as características físicas dos agregados A e D.

A análise mineralógica desses agregados foi obtida por DRX e estão representadas na Figura 35. As características químicas dos agregados foram determinadas por ensaios de FRX. Os óxidos encontrados nos agregados estão mostrados na Tabela 12 e as porcentagens de cada elemento presente nos agregados estão mostradas na Tabela 13.

Figura 35 – Composição mineralógica obtida por DRX dos agregados. (a) pedra A; (b) pedra D.



Fonte: o autor.

Tabela 12 - Caracterização química dos agregados por FRX (%).

	CO ₂	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂
A	5,52	5,40	0,11	14,30	66,00	0,05	4,58	1,26	0,04	2,51	-	0,08
D	4,87	2,99	3,76	15,00	55,90	0,07	4,14	4,32	0,12	7,64	0,68	0,03

Fonte: o autor.

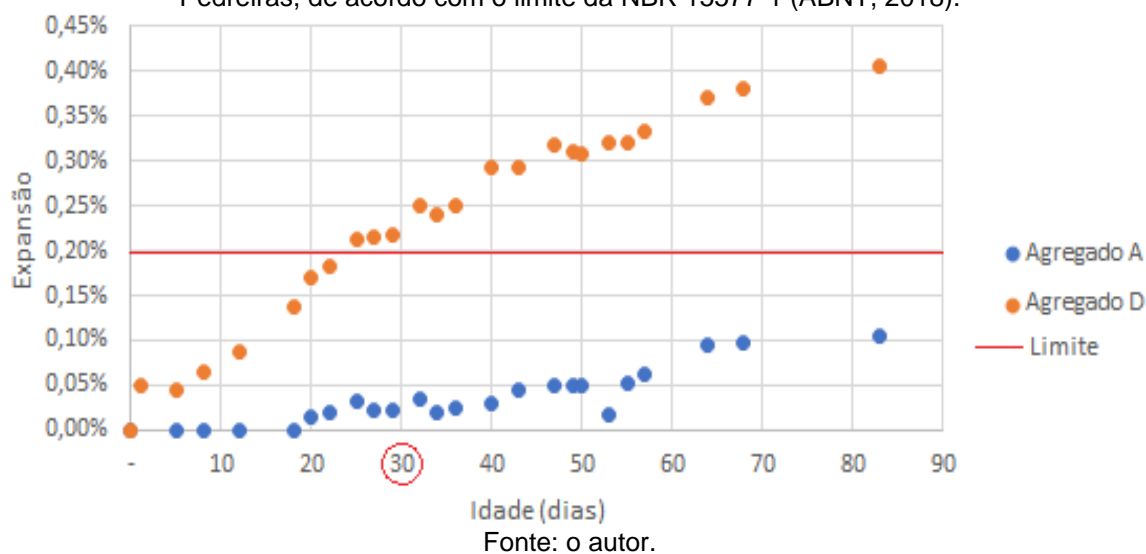
Tabela 13 - Caracterização química elemental dos agregados por FRX (%).

	C	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Mn	Fe	Ti	Zr
A	2,70	5,64	0,10	12,60	60,30	0,05	10,00	2,58	0,10	5,40	-	0,19
D	2,08	3,16	3,43	12,80	47,30	0,06	7,61	7,29	0,24	14,30	1,01	0,07

Fonte: o autor.

A caracterização de reatividade dos agregados foi feita de acordo com a NBR 15577-1 (ABNT, 2018). Pela Figura 36 é possível comparar as expansões entre os agregados da pedra A e D, e verificar se estão dentro dos limites de expansão de acordo com a NBR 15577-1 (ABNT, 2018). Os agregados da pedra A tiveram expansões pequenas, sendo classificados como inócuos, os agregados da pedra D tiveram expansões significativas, sendo classificados como reativos.

Figura 36 - Comparação de expansões entre as barras de argamassa com agregados das diferentes Pedreiras, de acordo com o limite da NBR 15577-1 (ABNT, 2018).



4.2 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Na Tabela 14 estão apresentados os valores de resistência à compressão dos corpos de prova de concreto nas idades de 7 e 28 dias. É possível perceber que os concretos produzidos com agregado A apresentaram resistência à compressão significativamente maiores aos 7 dias.

Pelo teste de Tukey percebe-se que o concreto A não apresenta diferença significativa de resistência à compressão para as idades de 7 e 28 dias, com nível de significância (α) de 5%.

No agregado D foi possível identificar a diferença de resistência à compressão para as diferentes idades, isso ocorreu pela evolução da hidratação do cimento com o passar do tempo. Quando se compara a resistência a compressão aos 28 dias dos concretos com os diferentes agregados, percebe-se que eles não apresentam diferenças significativas.

Tabela 14 – Resistência à compressão dos concretos nas idades de 7 e 28 dias.

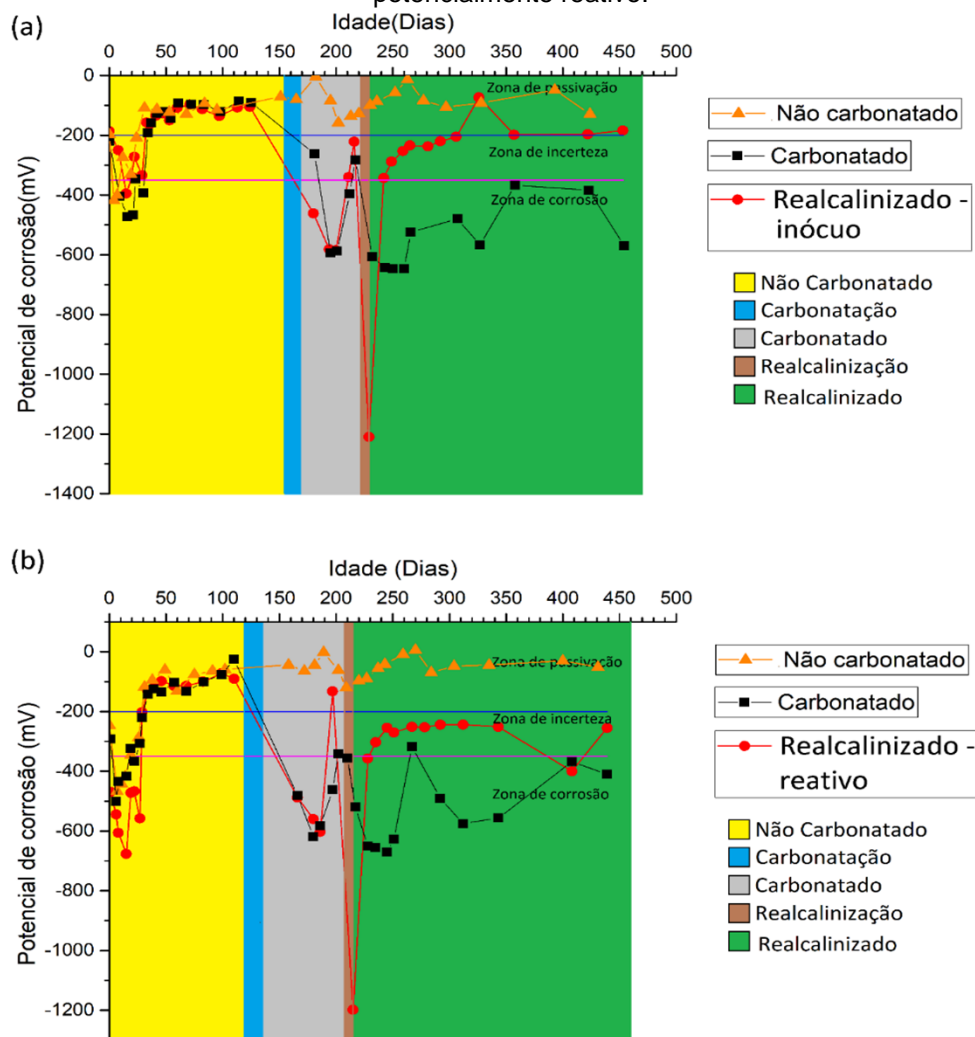
Agregado	Idade	Resistência à compressão			Média (MPa)	Sd	Tukey
		KN	KN/cm ²	MPa			
A	7 dias	29,04	1,48	14,79	12,33	2,17	A
		22,63	1,15	11,53			
		20,97	1,07	10,68			
	28 dias	25,65	1,31	13,06	14,22	1,73	A
		31,83	1,62	16,21			
		26,26	1,34	13,37			
D	7 dias	14,29	0,73	7,28	6,64	0,83	B
		13,61	0,69	6,93			
		11,20	0,57	5,70			
	28 dias	25,28	1,29	12,87	11,25	1,47	A
		21,31	1,09	10,85			
		19,66	1,00	10,01			

Fonte: o autor.

4.3 REALCALINIZAÇÃO QUÍMICA E ELETROQUÍMICA EM SOLUÇÃO DE NA₂CO₃

Os corpos de prova de concreto com armaduras de aço foram submetidos a análises de potencial de corrosão por aproximadamente 450 dias, sendo as leituras iniciadas um dia após a moldagem. Os resultados gráficos para as amostras realcalinizadas eletroquimicamente em carbonato de sódio estão apresentados na Figura 37. No gráfico também estão apresentados os potenciais de corrosão dos concretos A e D carbonatados e não carbonatados, a fim de comparação com os concretos que passaram por tratamento.

Figura 37 – Potencial de corrosão das barras de aço nos concretos realcalinizados eletroquimicamente em carbonato de sódio: (a) com agregado inócuo; (b) com agregado potencialmente reativo.



Fonte: o autor.

Conforme Figura 37, a armadura atinge a passivação aproximadamente 35 dias após a moldagem. Após a completa carbonatação, verifica-se a despassivação do aço, chegando a potenciais negativos, entre -600 mV e -500 mV (ESC). A realcalinização eletroquímica tem duração de 8 dias e verifica-se que logo ao final da aplicação da técnica, o potencial está bastante negativo, em torno de -1200 mV (ESC), resultado da aplicação de corrente elétrica na armadura para a realcalinização. Aproximadamente treze dias após a realcalinização, a amostra começou a apresentar potenciais menos negativos, chegando na zona de incerteza e, em alguns casos, na zona de passivação, comprovando a eficiência do tratamento. Resultados similares foram verificados por outros autores. Poursae e Hansson (2007) identificaram passivação do aço 7 dias após a moldagem de argamassas enquanto Araujo (2009)

identificou valores de potenciais de corrosão acima de -200 mV (ESC) em até dois meses de idade dos corpos de prova.

Os resultados de ensaio de indicador colorimétrico com fenolftaleína realizado após os oito dias de tratamento eletroquímico em carbonato de sódio estão apresentados na Figura 38. Percebe-se a total realcalinização do cobrimento de concreto, principalmente ao redor da área descoberta da armadura, sendo assim, determinado o fim do tratamento.

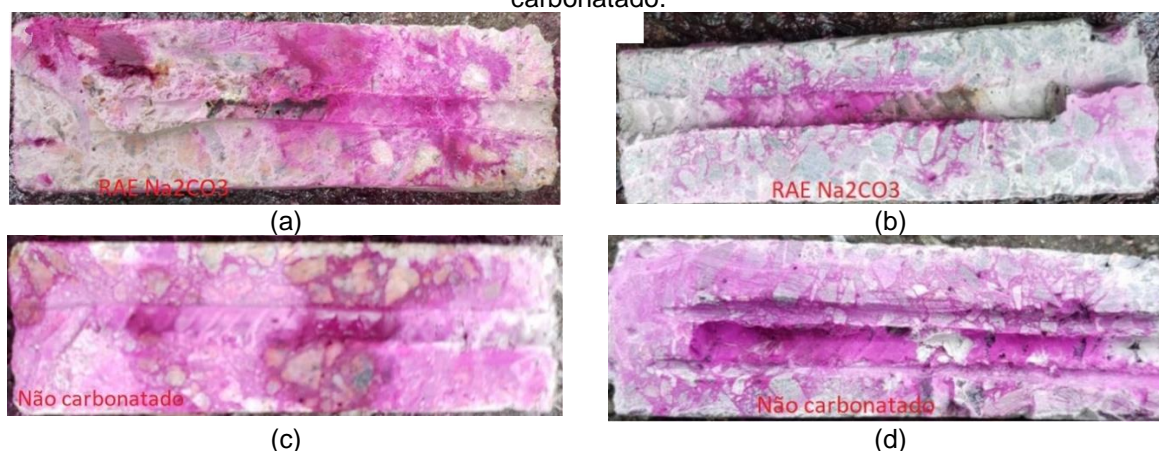
Figura 38 – Ensaio de fenolftaleína após RAE em carbonato de sódio do concreto A (a) e D (b).



Fonte: o autor.

Após 329 dias do fim do tratamento, os corpos de prova foram cortados para verificar a alcalinidade remanescente (Figura 39) e para verificar a condição de corrosão da armadura por meio de análise visual (Figura 40). Pela Figura 39 percebe-se que a alcalinidade do concreto realcalinizado diminuiu significativamente em relação ao fim do tratamento. Em comparação com o concreto não carbonatado, a alcalinidade após o tratamento também é inferior, sendo possível perceber que o tratamento, qualificado pelo indicador colorimétrico, parece não ser tão durável quanto a alcalinidade natural do concreto.

Figura 39 - Ensaio de fenolftaleína 329 dias após RAE em carbonato de sódio. (a) concreto A realcalinizado eletroquimicamente em carbonato de sódio; (b) concreto D realcalinizado eletroquimicamente em carbonato de sódio; (c) concreto A não carbonatado, (d) concreto D não carbonatado.

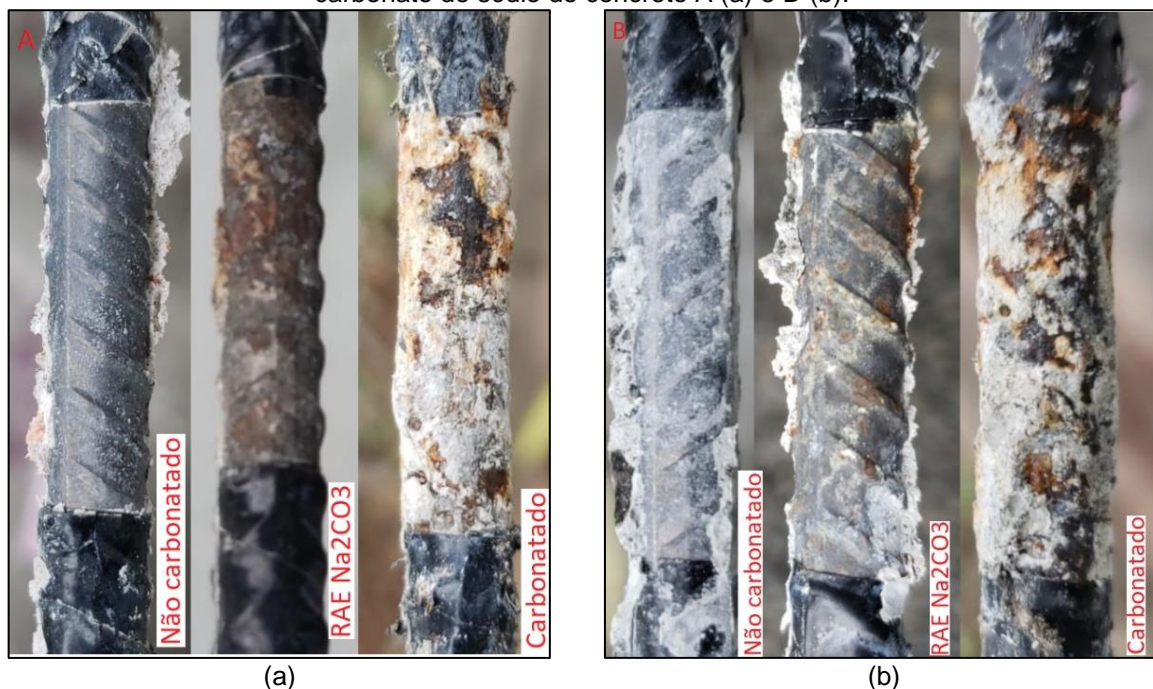


Fonte: o autor.

As situações das armaduras, apresentadas na Figura 40, mostram o quanto a alcalinidade natural do concreto protege-a da corrosão, não sendo possível verificar

qualquer sinal de degradação nas armaduras que estavam nos concretos não carbonatados. Analisando as armaduras que passaram por realcalinização, percebe-se redução significativa da oxidação quando comparada com o a armadura do concreto não tratado.

Figura 40 – Situação das armaduras 329 dias após o fim da realcalinização eletroquímica em carbonato de sódio do concreto A (a) e D (b).



Fonte: o autor.

A fim de analisar e qualificar as alterações que ocorreram na microestrutura do concreto devido aos processos de carbonatação, realcalinização e reação álcali-silica, foram procedidos os ensaios de caracterização das amostras por fluorescência de raios X (Tabela 15) e de difração de raios X (Figura 41 e Figura 42).

O gás carbônico quando em contato com o concreto pode reagir com o hidróxido de cálcio, silicato de cálcio e aluminato de cálcio, sendo as reações já apresentadas nas Equações (2), (3) e (4) da página 28. Pelas equações observar-se que o principal produto da carbonatação é o carbonato de cálcio (CaCO_3) e a água.

A realcalinização eletroquímica acontece tanto pela entrada dos íons do eletrólito, quanto pela eletrólise da água na superfície da armadura, como mostrado nas Equações (14) e (15) da página 39 e como consequência, há a formação de hidroxilas na superfície da armadura.

Sabe-se que as hidroxilas atacam tanto a superfície da sílica do agregado, formando o grupo silanol (Equação (16) da página 45), quanto as ligações mais internas da sílica, os grupos siloxanos, resultando na despolimerização da sílica, como

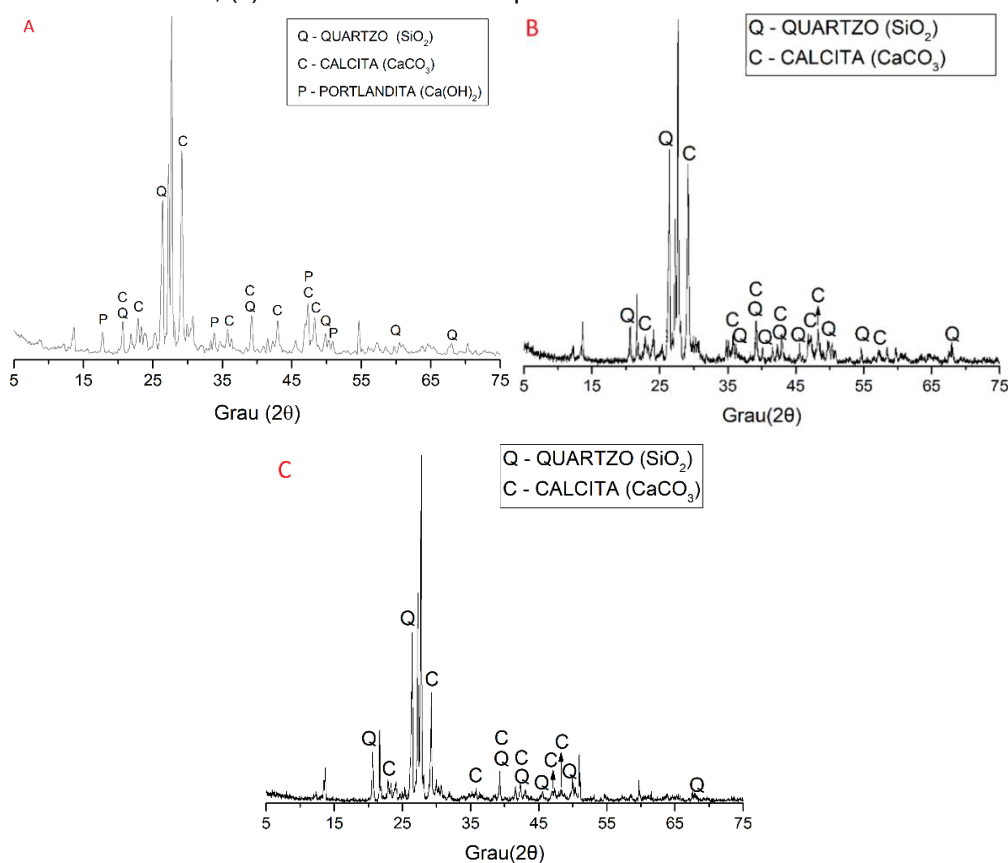
pode ser visto pelas Equações (20), (21) e (22) da página 47. Em seguida, os íons alcalinos balanceiam as equações, formando o gel álcali-silica, como pode ser visto nas Equações (18), (19), (23), (24) e (25) das páginas 46 e 47.

Tabela 15 – FRX dos concretos não carbonatados, carbonatados e realcalinizados eletroquimicamente em carbonato de sódio.

	Concreto D			Concreto A		
	Não carbonatado	Carbonatado	RAE Na ₂ CO ₃	Não carbonatado	Carbonatado	RAE Na ₂ CO ₃
Na ₂ O	1,83	2,29	4,53	2,64	2,91	5,61
MgO	4,78	4,33	4,09	1,95	1,93	1,92
Al ₂ O ₃	10,40	10,10	10,80	9,18	10,10	10,30
SiO ₂	38,90	40,20	41,80	43,00	45,10	47,10
P ₂ O ₅	0,23	0,28	0,25	0,10	0,07	0,07
SO ₃	1,55	1,14	0,89	1,47	1,06	1,21
K ₂ O	2,59	2,67	2,72	3,12	2,95	3,42
CaO	31,50	32,10	27,40	34,90	32,30	27,00
Fe ₂ O ₃	7,26	6,54	7,20	3,45	3,28	3,09
ZnO	0,03	0,03	0,02	0,04	0,08	0,04
Rb ₂ O	0,02	0,01	0,01	0,04	0,03	0,03
SrO	0,11	0,13	0,11	0,09	0,09	0,07
ZrO ₂	0,03	0,03	0,02	0,03	0,06	0,04

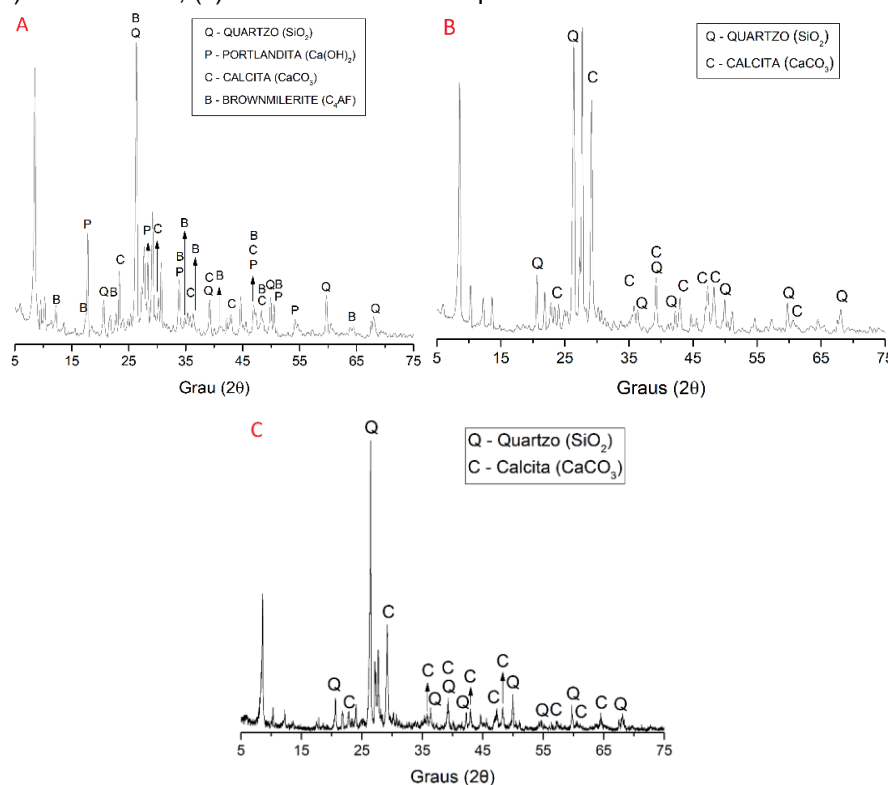
Fonte: o autor.

Figura 41 - Difratomogramas do concreto A, com agregado inócuo: (a) não carbonatado, (b) carbonatado, (c) realcalinado eletroquimicamente em carbonato de sódio.



Fonte: o autor.

Figura 42 – Difratomogramas do concreto D, com agregado potencialmente reativo: (a) não carbonatado, (b) carbonatado, (c) realcalinizado eletroquimicamente em carbonato de sódio.



Fonte: o autor.

Os resultados de fluorescência de raios X das amostras de concretos A e D não carbonatados, carbonatados e realcalinizados eletroquimicamente em carbonato de sódio, apresentados na Tabela 15 indicam o aumento significativo na quantidade de Na₂O para ambos os agregados, intensificando o teor alcalino do concreto, um dos principais fatores para o aparecimento de reação álcali-sílica. Este composto é proveniente do sistema de tratamento eletroquímico utilizado com o Na₂CO₃. Como consequência do aumento de Na₂O, teve-se uma redução percentual proporcional de outros compostos presentes no concreto.

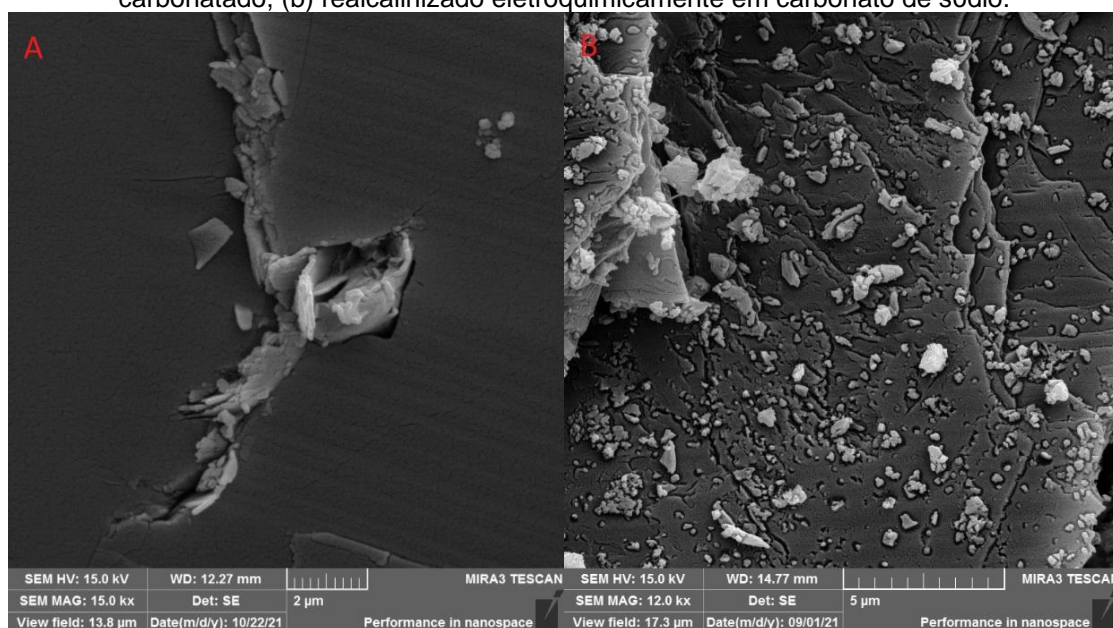
Os difratogramas de raios X do concreto com o agregado inócuo indicam a presença de quartzo e calcita em todas as amostras. O quartzo é proveniente do agregado enquanto a calcita é resultado de processos de carbonatação das amostras, destacando-se que este composto foi encontrado inclusive no concreto de referência, devido a presença de filler no cimento. Os cristais de portlandita estão presentes apenas no concreto não carbonatado, como esperado, uma vez que os concretos de referência não foram submetidos a nenhuma condição específica de ensaio e este cristal é encontrado de forma natural em concretos em condições estáveis, sendo este um dos compostos responsáveis pela alcalinidade característica dos concretos.

Não foram identificados nos difratogramas compostos relacionados ao tratamento eletroquímico na microestrutura dos concretos. Após carbonatação acelerada e ao final do tratamento com Na_2CO_3 só foi possível identificar os cristais de quartzo e calcita, provavelmente por estarem em maior quantidade, devido a formação destes elementos na carbonatação, e conseqüentemente ocultarem os picos de outros cristais que podem estar presentes na amostra.

Na Figura 42 estão apresentados os difratogramas do concreto D, com agregado potencialmente reativo, e nas situações de referência (não carbonatado), carbonatado e realcalinizado eletroquimicamente em Na_2CO_3 . Verifica-se a presença de quartzo, proveniente dos agregados. Após a carbonatação, alguns cristais não foram mais encontrados, a portlandita por ter sido consumida na carbonatação e se convertido em calcita, o brownmillerite possivelmente teve redução de seus picos devido a predominância de outras fases, como a calcita, os quais são intensificados pela carbonatação.

Buscando-se indícios da ocorrência de reações álcali-agregado, as amostras dos concretos foram utilizadas para aquisição de micrografias em FEG. As imagens de microscopia eletrônica do concreto A carbonatado e realcalinizado eletroquimicamente em carbonato de sódio estão apresentadas na Figura 43.

Figura 43 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de concreto A (a) carbonatado, (b) realcalinizado eletroquimicamente em carbonato de sódio.

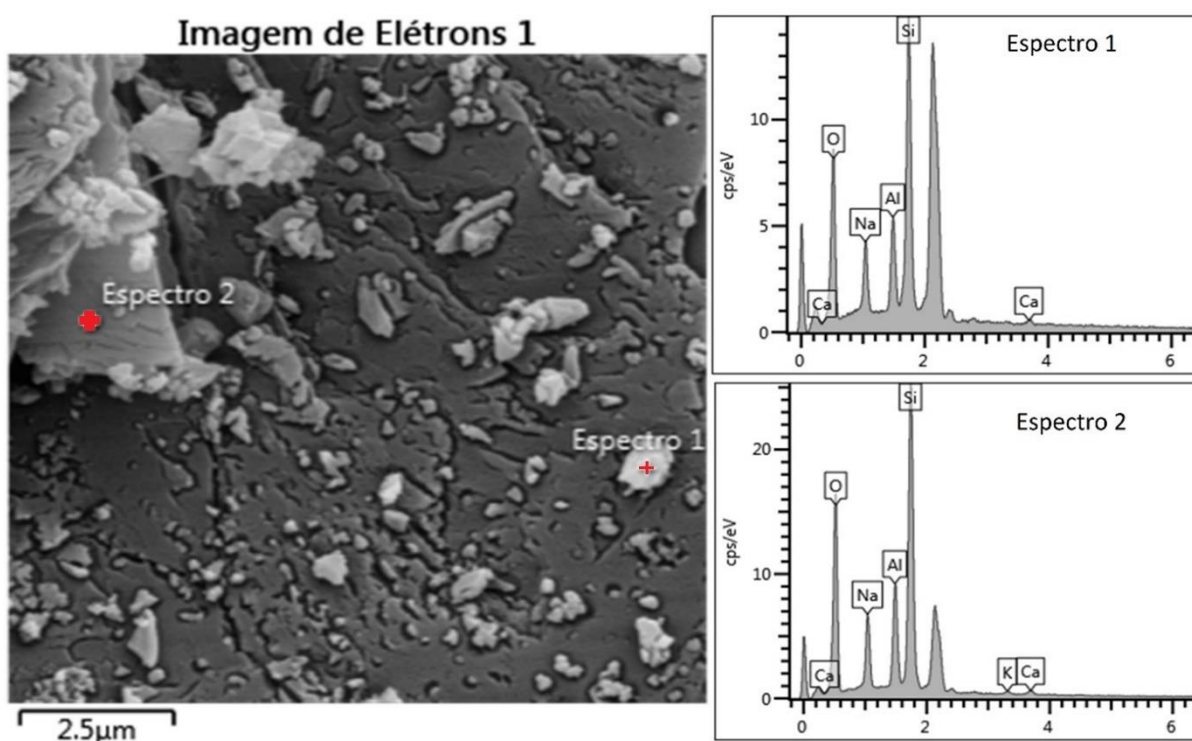


Fonte: o autor.

Na Figura 43 (a) percebe-se que o agregado A não apresenta sinais de gel nem de degradação em sua superfície no concreto carbonatado. Na Figura 43 (b)

percebe-se sinais de degradação na superfície do agregado, possivelmente devido a realcalinização eletroquímica, pois esta fornece hidroxilas ao sistema, as quais atacam a sílica amorfa do agregado, degradando-a, e também fornece álcalis, os quais balanceiam os monômeros de sílica formado no processo, gerando gel álcali-sílica, Equações (18), (19), (23), (24) e (25) das páginas 46 e 47. Percebe-se pela Figura 44 que os principais compostos encontrados por EDS na superfície do agregado são: silício, sódio e cálcio, reforçando, portanto, a hipótese de início de formação de gel álcali-sílica.

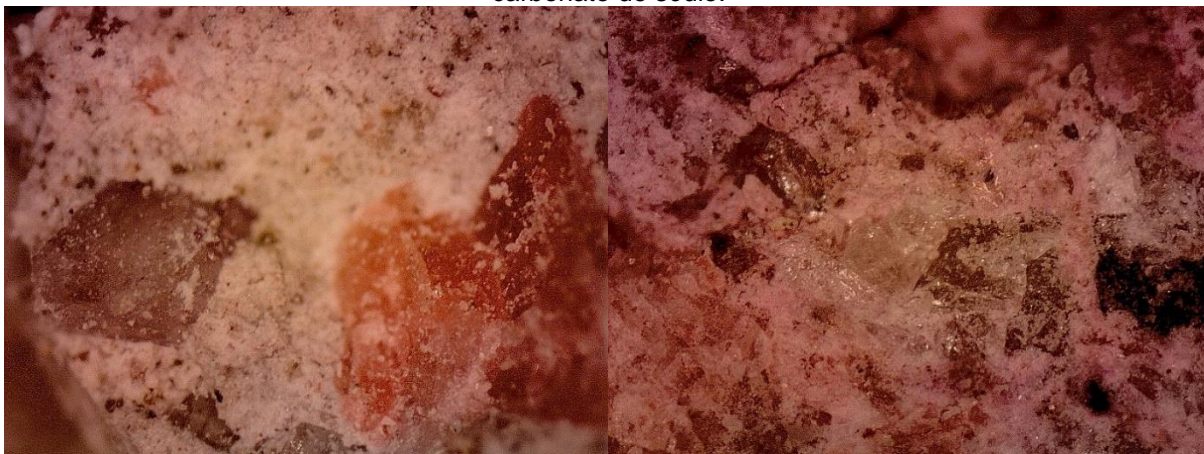
Figura 44 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura e EDS da amostra de concreto A realcalinizado eletroquimicamente em carbonato de sódio.



Fonte: o autor.

Buscando reforçar os indícios sobre a evolução da RAA, na Figura 45 estão apresentadas imagens de microscopia óptica do concreto A, realcalinizado eletroquimicamente em carbonato de sódio. Por essas imagens não foi possível encontrar sinais de reação álcali-sílica, como borda de reação entre pasta e agregado ou presença de gel. Possivelmente a magnificação não permitiu identificar a degradação observada por MEV, a qual, como será visto adiante, foi bem menos intensa que a degradação apresentada pelo agregado D (potencialmente reativo).

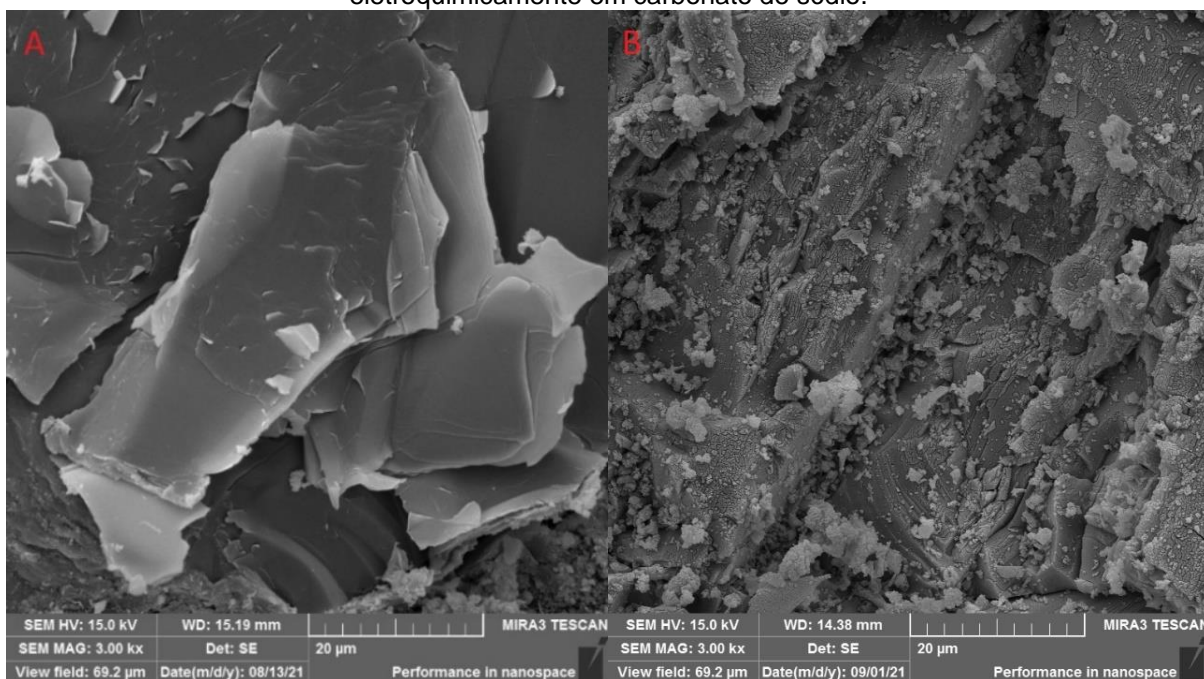
Figura 45 – Imagens de microscopia ótica do concreto A realcalinizado eletroquimicamente em carbonato de sódio.



Fonte: o autor.

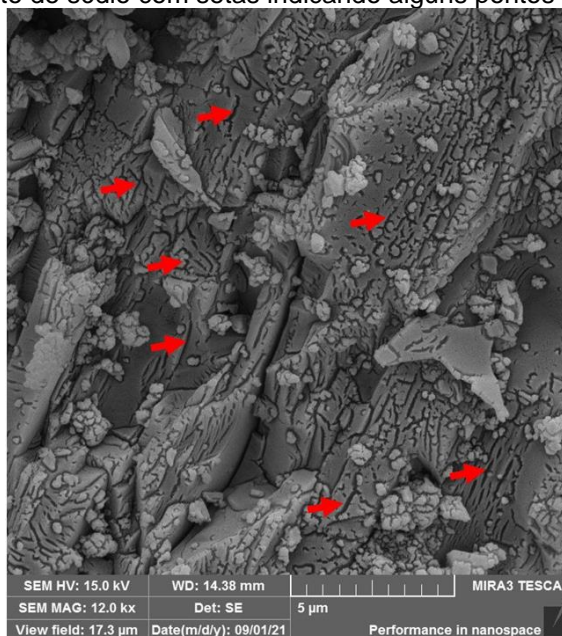
Na Figura 46 estão apresentadas as imagens em microscopia eletrônica do concreto D. Pelas imagens percebe-se que possivelmente há gel álcali-silica na superfície do agregado do concreto que passou por realcalinização eletroquímica em carbonato de sódio. Isto fica mais evidenciado na Figura 47, onde a superfície do agregado encontra-se com muitos pontos de gretagem.

Figura 46 – Microscopia eletrônica do concreto D (a) carbonatado e (b) realcalinizado eletroquimicamente em carbonato de sódio.



Fonte: o autor.

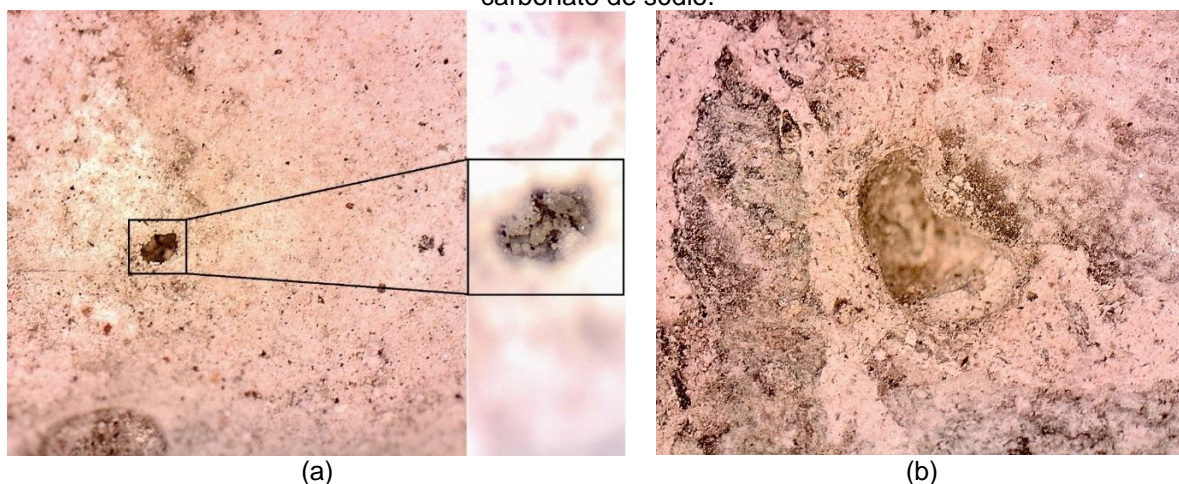
Figura 47 – Imagem ampliada do agregado D presente no concreto realcalinizado eletroquimicamente em carbonato de sódio com setas indicando alguns pontos de gretagem.



Fonte: o autor.

Na Figura 48 estão apresentadas imagens em microscópio óptico de amostras do concreto D realcalinizado eletroquimicamente em carbonato de sódio. Pela Figura 48 (a) é possível observar um poro com formações em seu interior, podendo ser gel da reação álcali-sílica ou depósito de sais enquanto na Figura 48 (b) percebe-se que não existe sinais de borda de reação na interface pasta/agregado.

Figura 48 – Imagem de microscopia ótica do concreto D realcalinizado eletroquimicamente em carbonato de sódio.



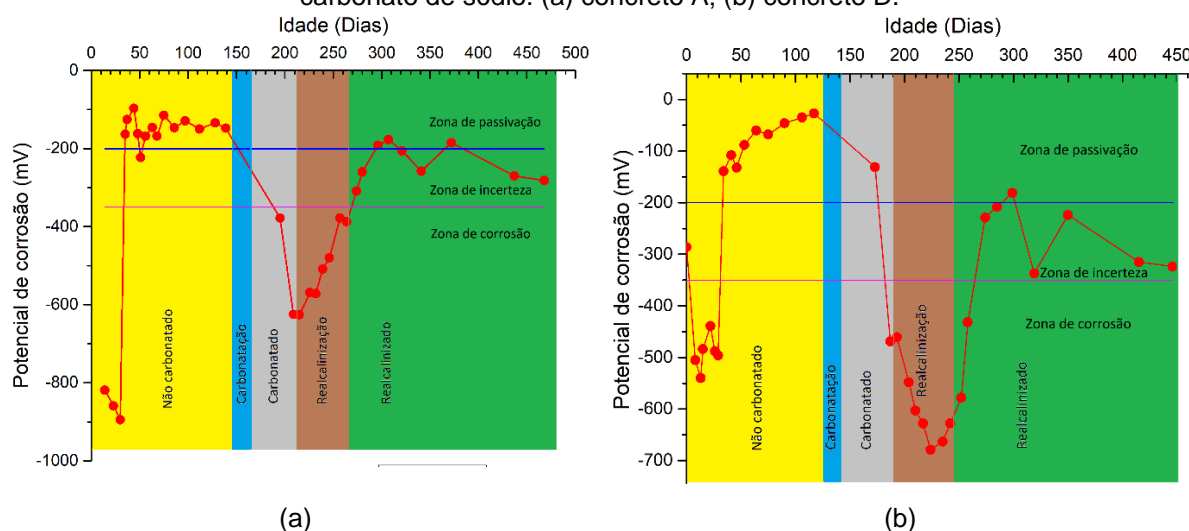
Fonte: o autor.

O ensaio de realcalinização química foi realizado com o objetivo de comparar a reação álcali-sílica que ocorre no tratamento químico e eletroquímico, pois suspeita-se que a eletrólise da água que ocorre na superfície da armadura durante o tratamento eletroquímico pode intensificar o ataque a sílica devido à formação de hidroxilas. Outro

motivo foi a facilidade de realizar os ensaios de resistência à compressão e absorção capilar em corpos de prova sem a presença de armaduras.

Pela Figura 49, resultados de potencial de corrosão dos concretos realcalinizados quimicamente em carbonato de sódio, pode-se notar que após a carbonatação, os potenciais vão para valores bastante negativos, e após um período de 54 dia de realcalinização química, os potenciais chegam na zona de incerteza e em alguns casos ultrapassam para a zona de passivação, comprovando a eficiência do tratamento.

Figura 49 - Potencial de corrosão do aço presentes nos concretos realcalinizados quimicamente em carbonato de sódio. (a) concreto A; (b) concreto D.



Fonte: o autor.

Verifica-se que a realcalinização química foi eficiente para realcalinizar os concretos após o processo de carbonatação, elevando o potencial de corrosão para regiões de incerteza e até de passivação.

Na Figura 50 é possível observar os resultados do ensaio de fenolftaleína para o concreto em realcalinização química em carbonato de sódio pelos períodos de 25, 41 e 54 dias, sendo que o tratamento se encerrou nesse último caso, pois, como pode-se ver pela Figura 50 (c), o concreto foi totalmente realcalinado.

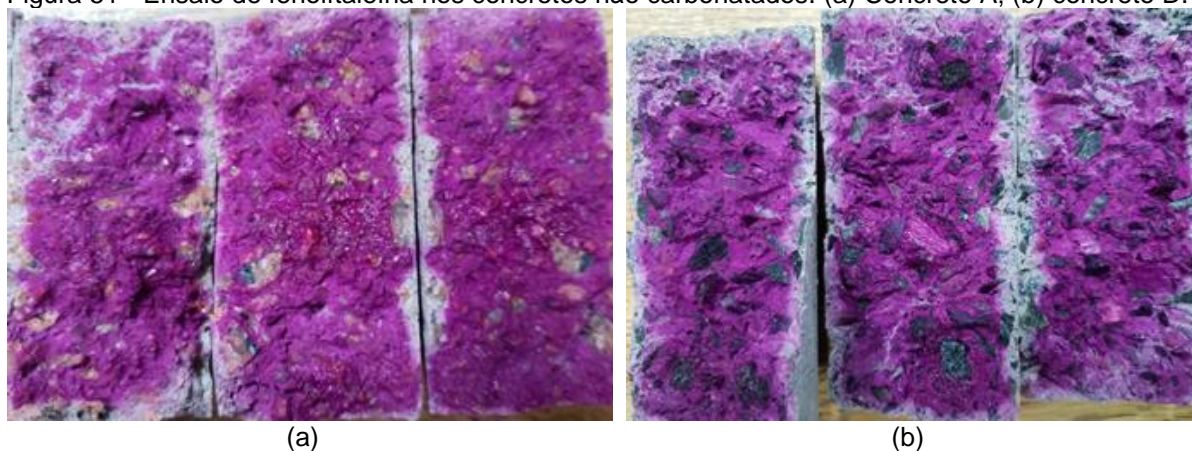
Figura 50 – Ensaio de fenolftaleína 25 (a), 41 (b) e 54 dias (c) após o início do tratamento de realcalinização química em carbonato de sódio.



Fonte: o autor.

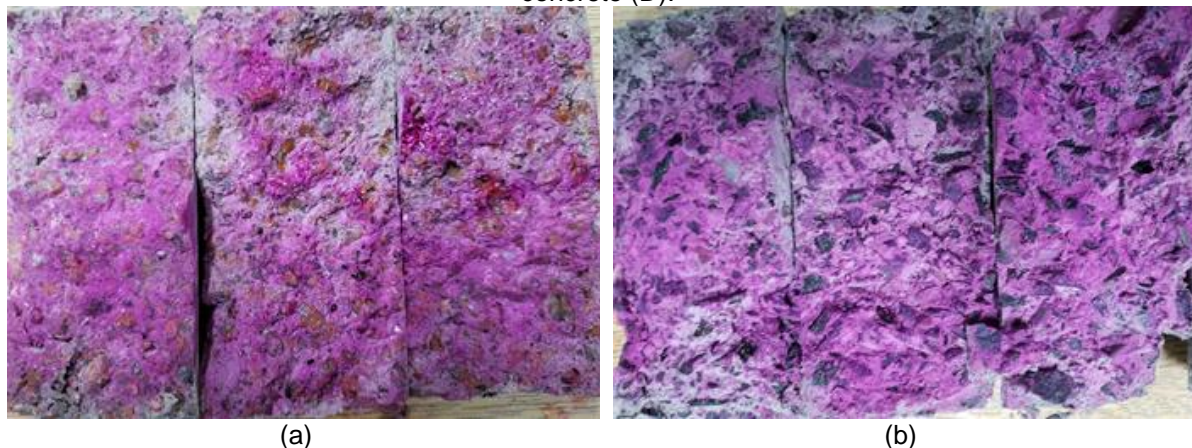
O resultado do ensaio de fenolftaleína para o concreto não carbonatado está apresentado na Figura 51, onde percebe-se a intensidade da cor roxa resultante do ensaio, indicando a alta alcalinidade do concreto antes da carbonatação. Percebe-se que 17 dias após o fim da realcalinização química em carbonato de sódio, a intensidade da cor roxa diminuiu significativamente, sendo um ponto de atenção em relação à durabilidade do tratamento.

Figura 51 - Ensaio de fenolftaleína nos concretos não carbonatados. (a) Concreto A; (b) concreto D.



Fonte: o autor.

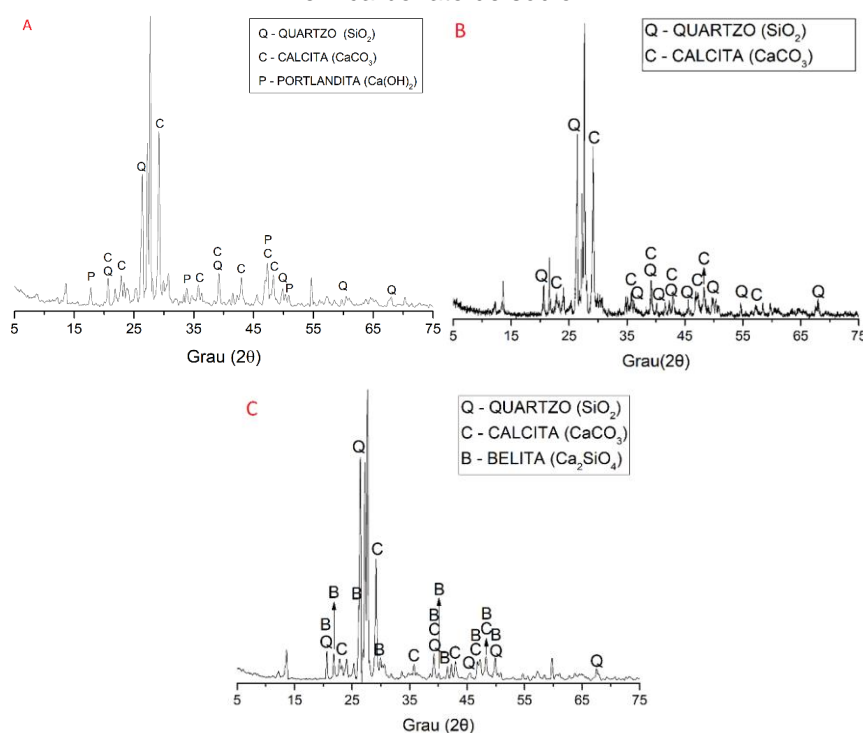
Figura 52 - Ensaio de fenolftaleína 17 dias após o fim da RAQ em carbonato de sódio. (a) Concreto A; concreto (D).



Fonte: o autor.

Os difratogramas de raios X das amostras de concreto A não carbonatado, carbonatado e realcalinizado quimicamente em carbonato de sódio estão apresentados na Figura 53. Após a realcalinização foi possível encontrar principalmente calcita e quartzo, sendo a calcita proveniente do filler do cimento e do produto da carbonatação e o quartzo proveniente do agregado. A Belita é um composto do cimento anidro. Os demais cristais provenientes da hidratação do cimento, provavelmente não apareceram por terem seus picos ocultos pelo quartzo e calcita, cristais que aparecem em maiores intensidades.

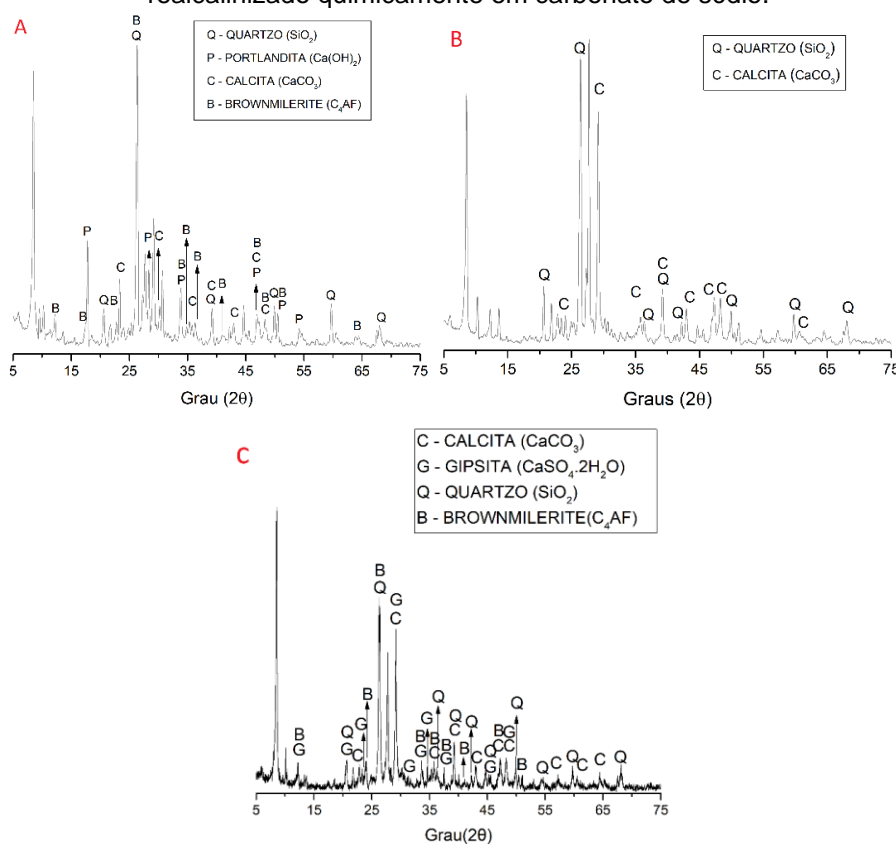
Figura 53 - DRX do concreto A (a) não carbonatado, (b) carbonatado, (c) realcalinizado quimicamente em carbonato de sódio.



Fonte: o autor.

Na Figura 54 está apresentado os difratogramas da amostra de concreto D não carbonatado, carbonatado e realcalinizado quimicamente em carbonato de sódio. Verifica-se a presença de produtos da hidratação do cimento como: etringita, brownmillerite, gipsita e principalmente calcita e quartzo. Pela Tabela 16, após a realcalinização química em carbonato de sódio, houve um aumento significativo na quantidade do composto Na_2O . Ou seja, houve um aumento significativo no teor de álcalis do concreto, fator importante para desencadear a reação álcali-sílica.

Figura 54 – Difratograma de raios X do concreto D (a) não carbonatado, (b) carbonatado, (c) realcalinizado quimicamente em carbonato de sódio.



Fonte: o autor.

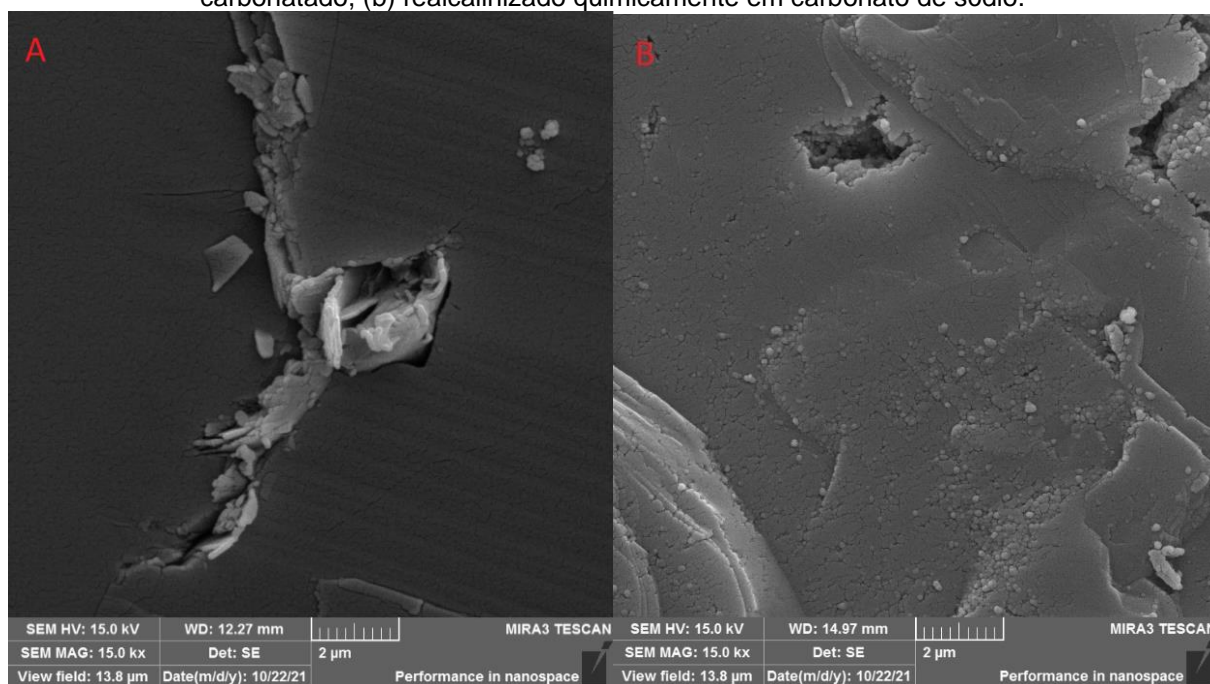
Tabela 16 - FRX dos concretos não carbonatados, carbonatados e realcalinizados quimicamente em carbonato de sódio.

	Concreto D			Concreto A		
	Não carbonatado	Carbonatado	RAQ Na_2CO_3	Não carbonatado	Carbonatado	RAQ Na_2CO_3
Na_2O	1,83	2,29	4,33	2,64	2,91	9,48
MgO	4,78	4,33	4,83	1,95	1,93	1,31
Al_2O_3	10,40	10,10	9,46	9,18	10,10	10,80
SiO_2	38,90	40,20	36,70	43,00	45,10	47,50
P_2O_5	0,23	0,28	0,33	0,10	0,07	0,05
SO_3	1,55	1,14	1,08	1,47	1,06	0,89
K_2O	2,59	2,67	2,78	3,12	2,95	3,70
CaO	31,50	32,10	33,00	34,90	32,30	22,70
Fe_2O_3	7,26	6,54	6,56	3,45	3,28	3,37

Fonte: o autor.

Na Figura 55 estão apresentadas as microscopias do concreto A. Comparando-os, percebe-se que o agregado do concreto carbonatado se apresenta mais íntegro, sem qualquer sinal de RAA, enquanto o concreto A realcalinizado quimicamente tem sinais de possível formação de gel álcali-silica. A intensidade do ataque na superfície do agregado é justificável devido à baixa reatividade do agregado.

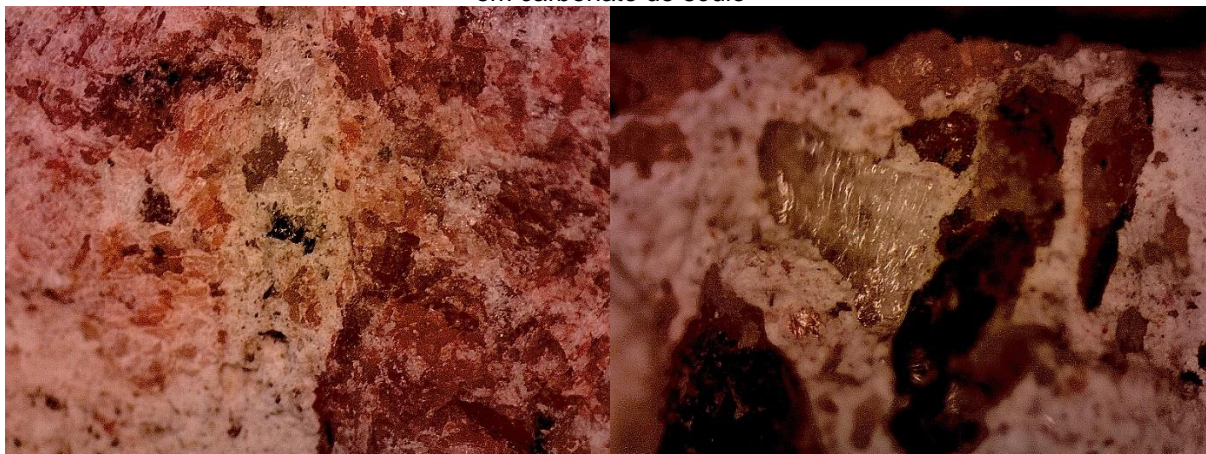
Figura 55 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de concreto (a) carbonatado, (b) realcalinizado quimicamente em carbonato de sódio.



Fonte: o autor.

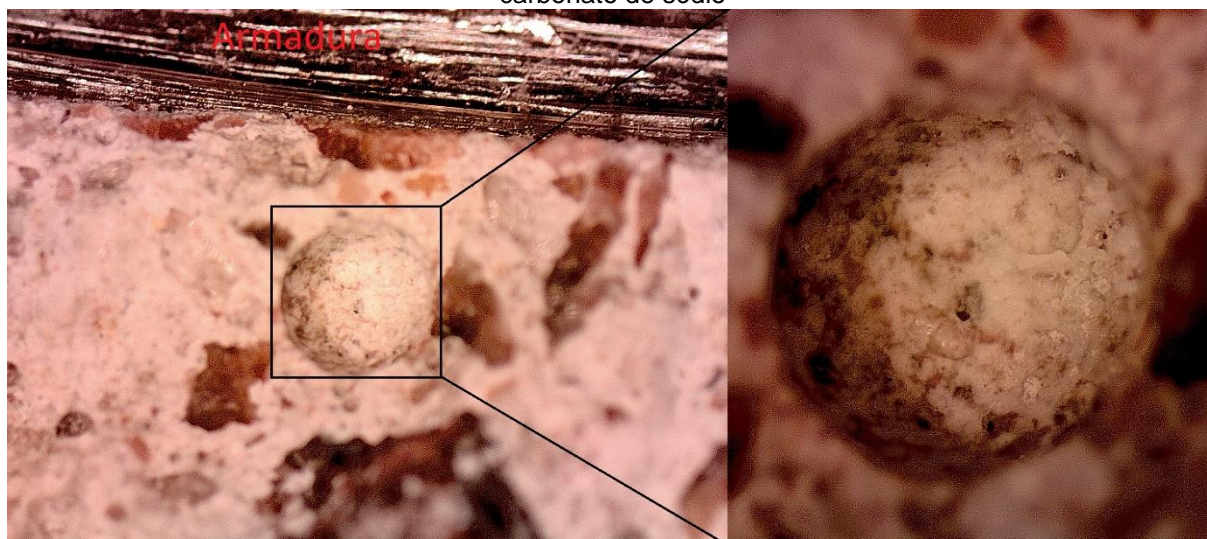
Na Figura 56 é possível observar pelas imagens de microscopia ótica que o concreto A realcalinizado quimicamente em carbonato de sódio não apresentou evidências de reação álcali-silica, como sinais de gel ou borda de reação entre matriz e agregado. Na Figura 57 é possível observar um poro presente no concreto A realcalinizado quimicamente em carbonato de sódio, sendo possível notar acúmulo de sais em seu interior, resultado similar ao verificado para o caso da realcalinização eletroquímica.

Figura 56 – Imagens de microscopia ótica das amostras de concreto A realcalinizadas quimicamente em carbonato de sódio



Fonte: o autor.

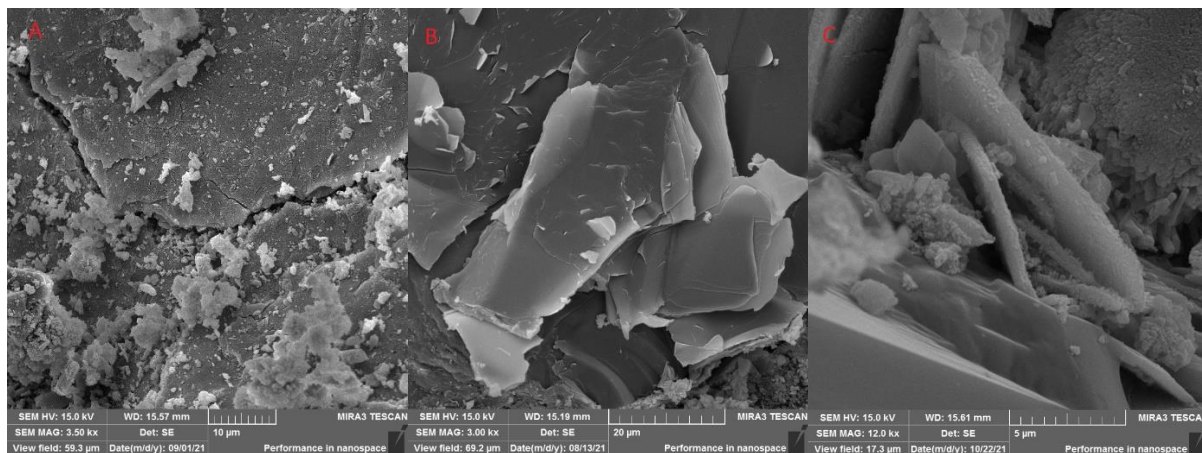
Figura 57 – Imagens de microscopia ótica de um poro no concreto A realcalinizado quimicamente em carbonato de sódio



Fonte: o autor.

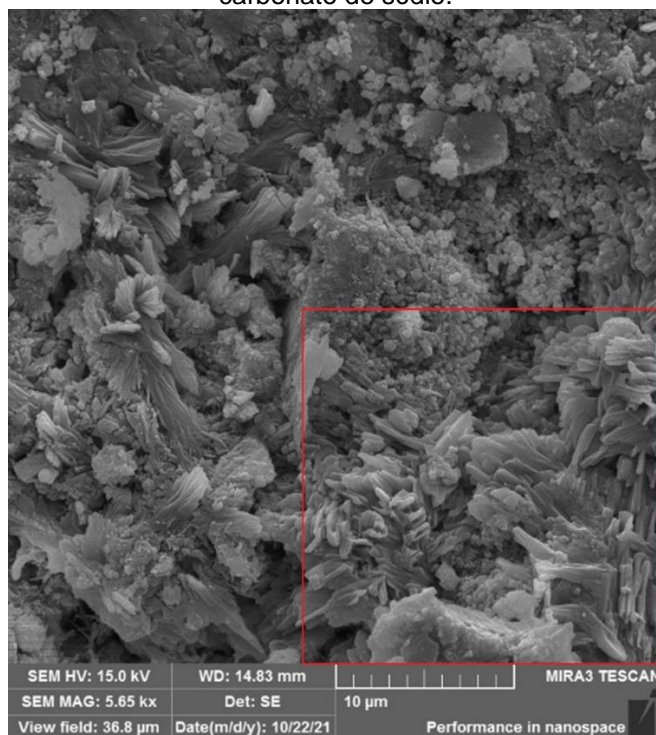
As imagens de microscopia eletrônica de varredura do concreto D não carbonatado, carbonatado e realcalinizado quimicamente em carbonato de sódio estão apresentadas na Figura 58. Nota-se que em nenhum caso foi possível observar formação de gel na superfície do agregado, não sendo possível detectar reação álcali-silica apenas por essas imagens. Porém, na Figura 59, imagem de microscopia eletrônica de varredura do concreto D realcalinizado quimicamente em carbonato de sódio, pode-se observar uma formação bastante semelhante a encontrada por Hasparyk (2005) no estudo do gel álcali-silica, portanto pode-se afirmar que há indícios de reação álcali-silica e formação de gel nessa amostra.

Figura 58 – Microscopia eletrônica do concreto D (a) não carbonatado, (b) carbonatado e (c) realcalinizado quimicamente em carbonato de sódio.



Fonte: o autor.

Figura 59 – Imagem de microscopia eletrônica do concreto D realcalinizado quimicamente em carbonato de sódio.

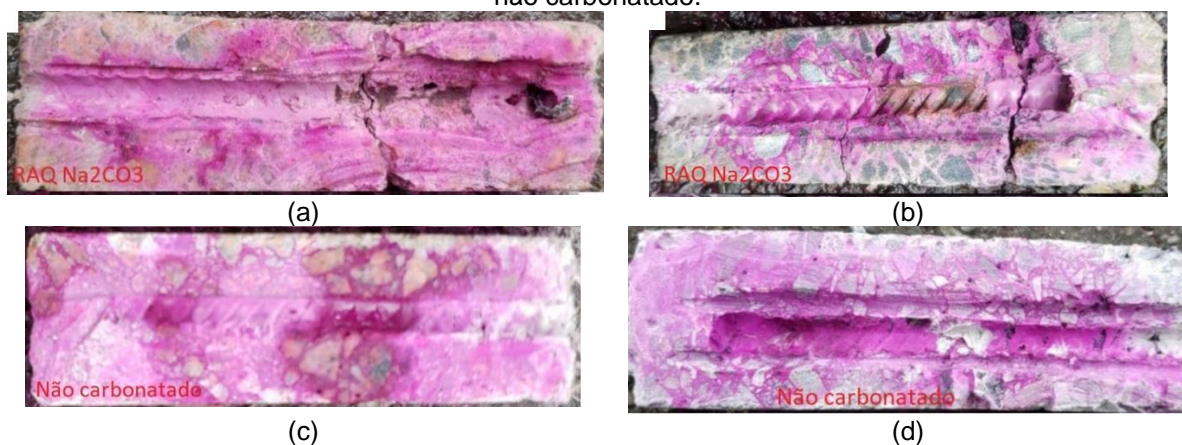


Fonte: o autor.

Observa-se pela Figura 60 que 307 dias após o fim do tratamento químico em carbonato de sódio, a alcalinidade do concreto não é tão intensa quanto a do concreto não carbonatado, porém está em uma profundidade que atinge a armadura e, portanto, pode passiva-la. Estão apresentadas na Figura 61 as condições das armaduras realcalinizadas quimicamente em carbonato de sódio. Visualmente percebe-se que a armadura sofreu menor degradação quando comparada com o concreto carbonatado, porém, ainda assim, significativamente superior ao concreto

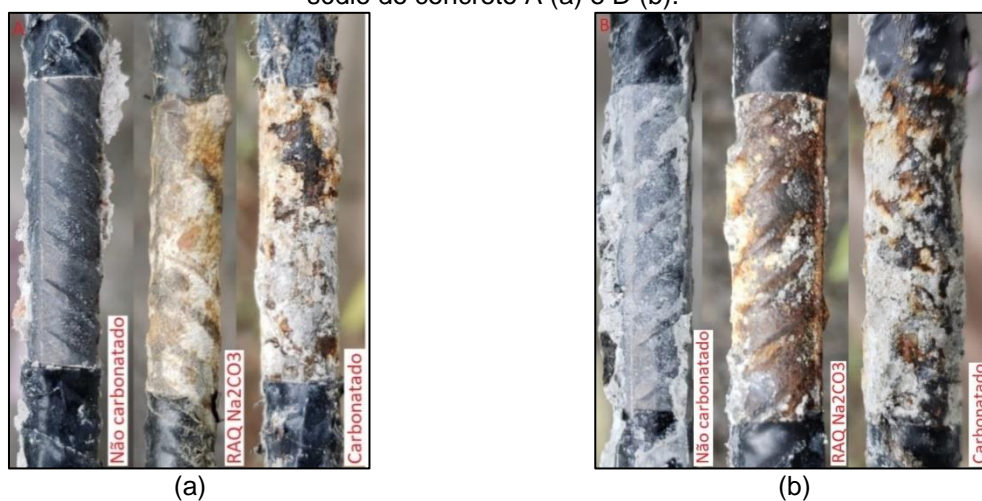
não carbonatado. Evidenciando-se, dessa forma, a importância de não permitir que o processo de corrosão se inicie.

Figura 60 – Ensaio de fenolftaleína 307 dias após o fim da realcalinização química em carbonato de sódio. (a) concreto A realcalinizado quimicamente em carbonato de sódio; (b) concreto D realcalinizado quimicamente em carbonato de sódio; (c) concreto A não carbonatado; (d) concreto D não carbonatado.



Fonte: o autor.

Figura 61 – Situação das armaduras 307 dias após o fim da realcalinização química em carbonato de sódio do concreto A (a) e D (b).



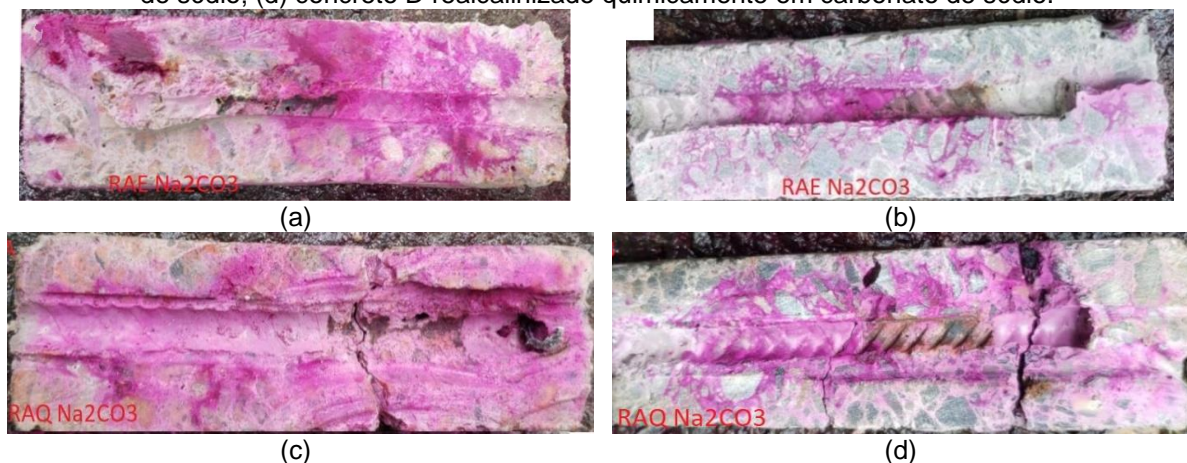
Fonte: o autor.

4.3.1 Considerações sobre a realcalinização eletroquímica *versus* realcalinização química e a formação de reações álcali-agregado

Quando se compara os dois tratamentos pelo potencial de corrosão, percebe-se que ambos conseguiram deslocar o potencial de corrosão da zona de corrosão e leva-los para a zona de incerteza, porém a RAQ teve uma duração maior. Enquanto este teve uma duração de 54 dias, o RAE teve duração de 8 dias. Pela Figura 62 pode-se comparar a alcalinidade dos concretos realcalinizados quimicamente e eletroquimicamente em carbonato de sódio. Percebe-se que os concretos em RAQ

apresentaram mais áreas alcalinas na seção, possivelmente devido ao maior tempo em contato com a solução de carbonato de sódio, pois esse tratamento durou 54 dias, enquanto o eletroquímico durou apenas 8 dias. Outra possível explicação seria a maior facilidade de lixiviar os íons hidroxilas quando comparado com os íons de sódio.

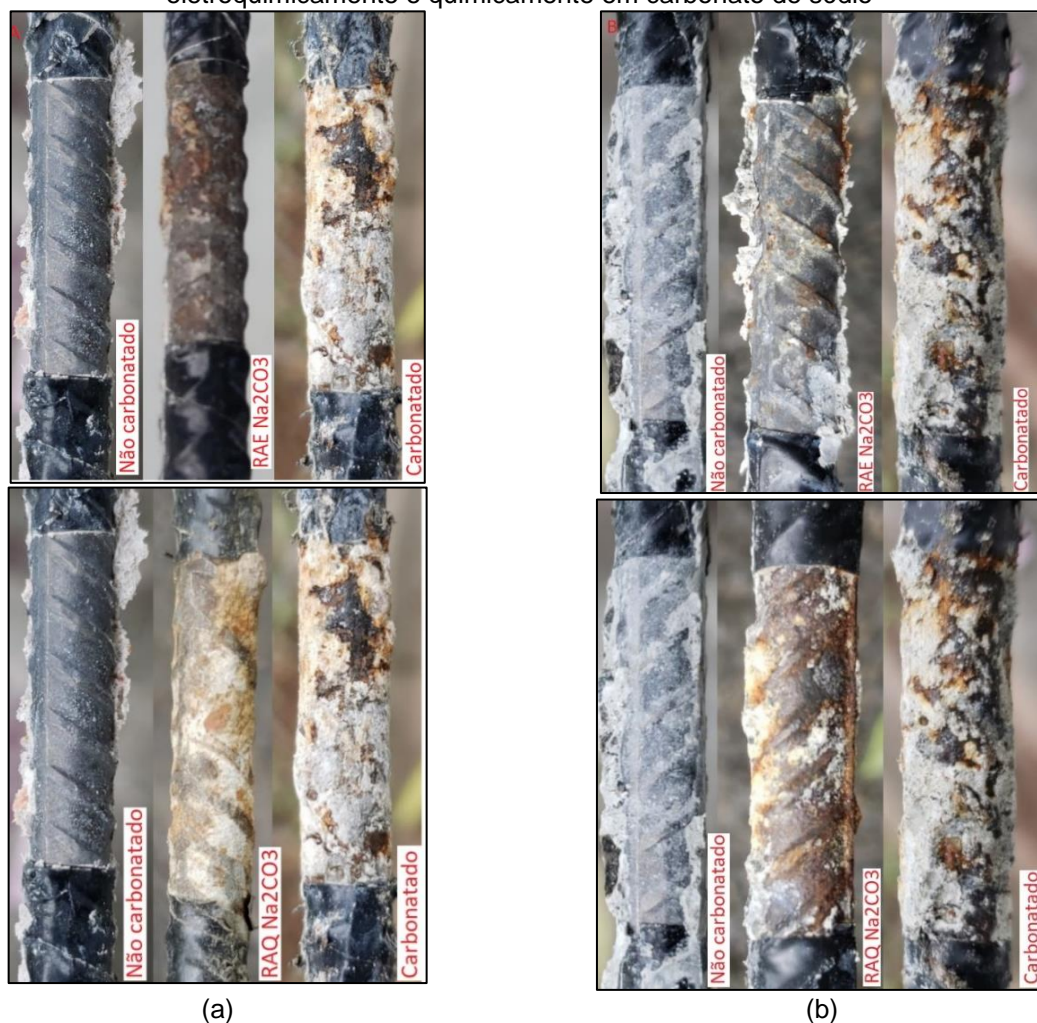
Figura 62 – Comparação entre o ensaio de fenolftaleína dos concretos realcalinizados eletroquimicamente com os realcalinizados quimicamente em carbonato de sódio. (a) concreto A realcalinado eletroquimicamente em carbonato de sódio; (b) concreto D realcalinado eletroquimicamente em carbonato de sódio; (c) concreto A realcalinado quimicamente em carbonato de sódio; (d) concreto D realcalinado quimicamente em carbonato de sódio.



Fonte: o autor.

Na Figura 63 é possível comparar as condições das armaduras, onde as armaduras dos concretos realcalinizados quimicamente apresentaram maior degradação, possivelmente pelo maior tempo expostas em condições de baixo pH, pois a RAQ levou quase 7 vezes mais tempo para alcançar a armadura que a RAE. Pelos gráficos de potencial de corrosão, percebe-se que as armaduras dos concretos tratados com RAQ ficaram aproximadamente 80 dias com potenciais na zona de corrosão, enquanto os tratados com RAE ficaram aproximadamente 20 dias.

Figura 63 – Comparação entre as armaduras dos concretos A (a) e D (b) que foram realcalinizados eletroquimicamente e quimicamente em carbonato de sódio



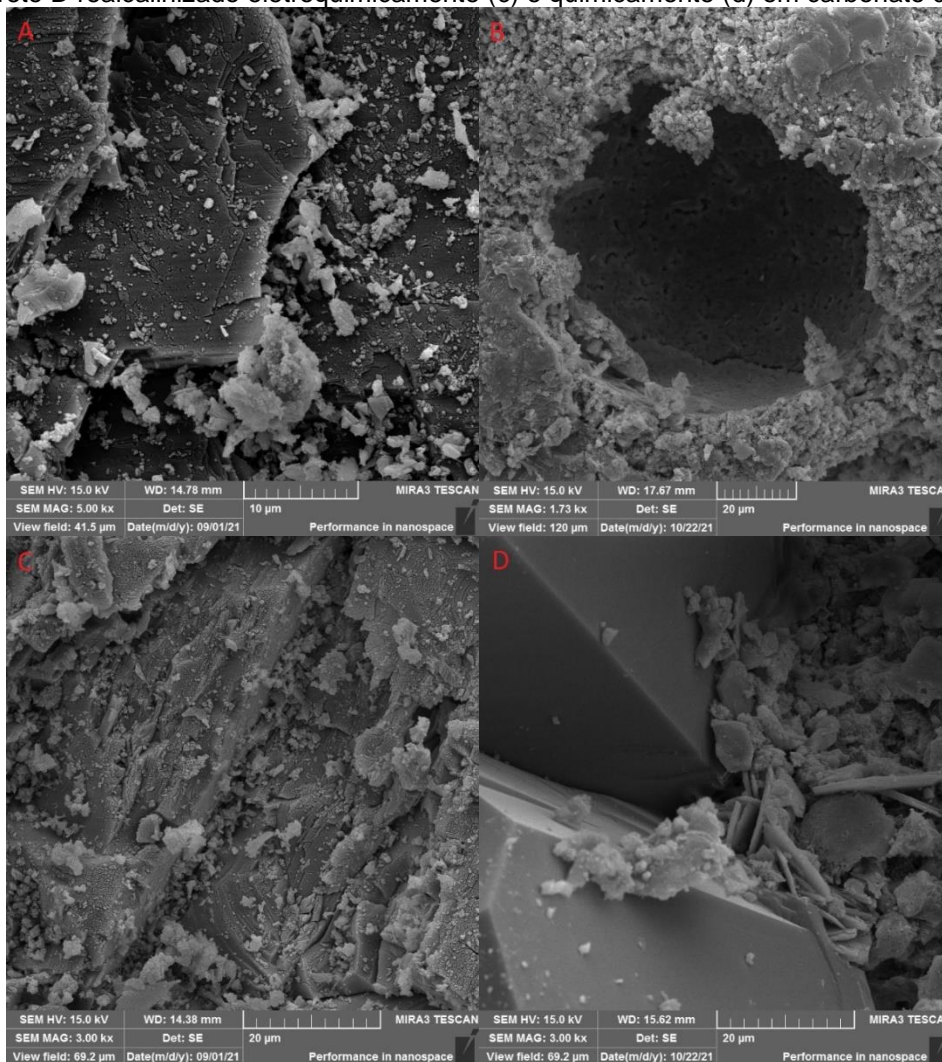
Fonte: o autor.

Comparando-se os resultados de FRX dos concretos A e D realcalinizados quimicamente e eletroquimicamente em carbonato de sódio (Tabela 15 e Tabela 16 das páginas 77 e 81), percebe-se que o concreto com agregado D não apresentou diferença significativa na concentração de Na_2O entre os tratamentos, porém o concreto A apresentou essa diferença.

Pela Figura 64 é possível comparar as imagens em microscopia das amostras em RAE e RAQ em carbonato de sódio, onde os agregados dos concretos em realcalinização eletroquímica apresentaram mais degradação e gel em suas superfícies. A RAE gera a eletrólise da água liberando hidroxilas no interior do concreto, as quais atacam os grupos siloxanos dissolvendo os agregados, sendo esse fato mais perceptível na Figura 64 (c), provavelmente devido a maior reatividade do agregado D. Assim, é possível indicar que o tratamento de realcalinização pode catalisar as reações álcali-agregado. A RAQ fornece álcalis, os quais, em caso de

presença de monômeros de sílica, adsorvem e formam gel álcali-sílica. No caso da RAE, além de fornecer os íons alcalinos, fornece também as hidroxilas, as quais atacam a sílica formando os monômeros de sílica, os quais adsorvem os íons alcalinos formando gel álcali-sílica.

Figura 64 – Microscopia do concreto A realcalinizado eletroquimicamente (a) e quimicamente (b) com o concreto D realcalinizado eletroquimicamente (c) e quimicamente (d) em carbonato de sódio.

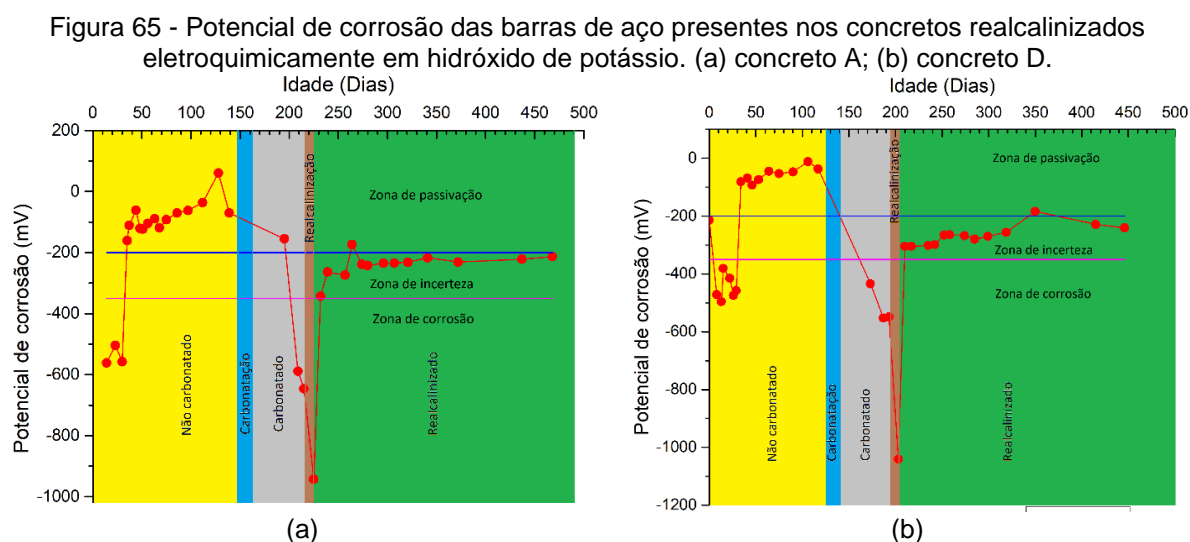


Fonte: o autor.

4.4 REALCALINIZAÇÃO QUÍMICA E ELETROQUÍMICA EM SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO

Os concretos submetidos a RAE em solução de KOH foram avaliados quanto ao potencial de corrosão por aproximadamente 450 dias, sendo iniciada um dia após a moldagem. Os resultados estão apresentados na Figura 65 onde a amostra A07R é

referente ao agregado A (inócuo), e a amostra D07R é referente ao agregado D (potencialmente reativo).

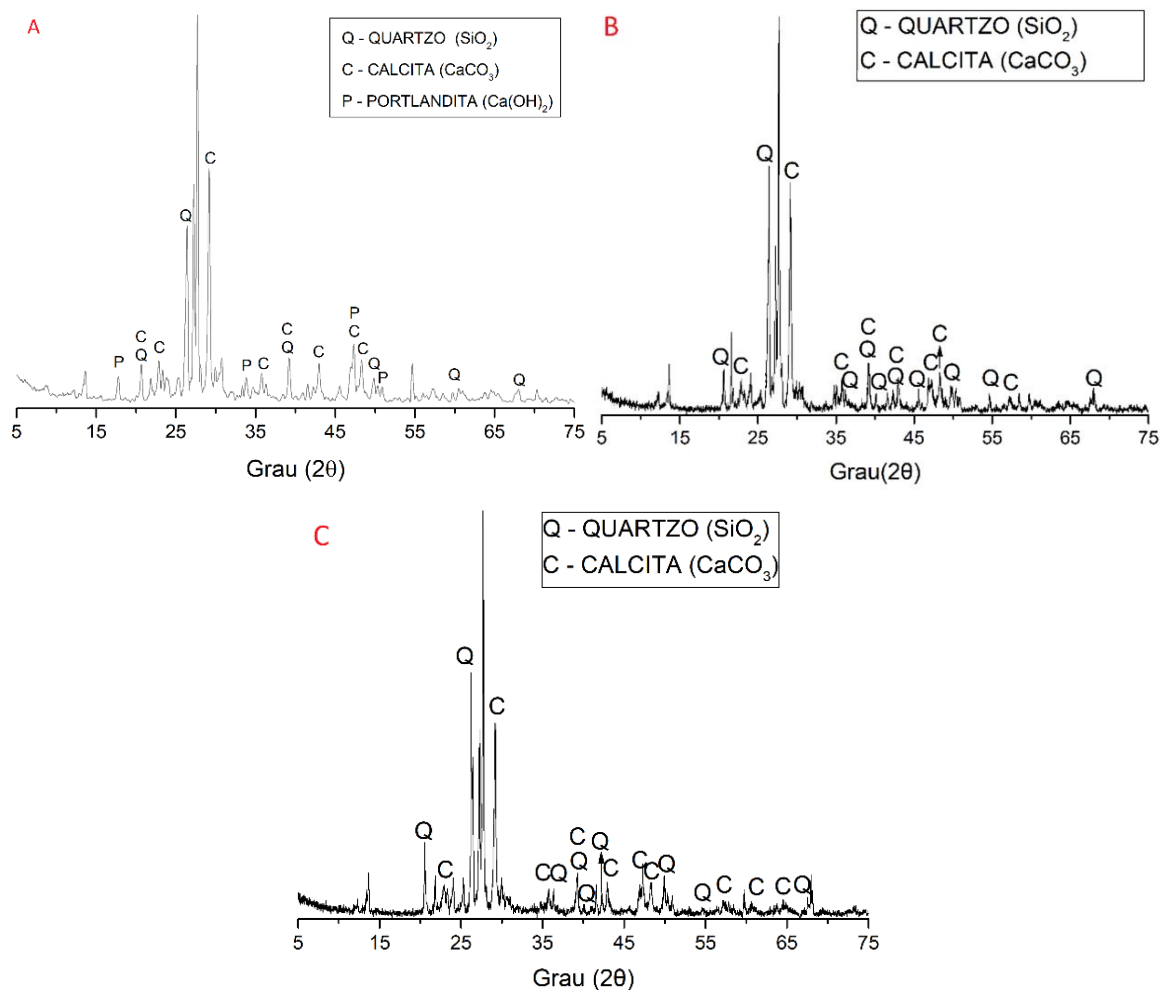


Fonte: o autor.

Como já havia sido identificado nos ensaios de potencial de corrosão dos concretos realcalinizados em carbonato de sódio, a passivação ocorre aproximadamente 35 dias após a moldagem. Assim que as amostras passaram pela carbonatação, a armadura começou a apresentar potenciais inferiores a -350 mV e, portanto, na zona de corrosão. A primeira medida de potencial de corrosão após a RAE apresenta potencial perto dos -1000 mV, resultado devido a aplicação de corrente elétrica na armadura, porém, sete dias após, o resultado já estava superior a -350, colocando assim a armadura na zona de incerteza e comprovando a eficiência do tratamento.

Os difratogramas de raios X do concreto A não carbonatado, carbonatado e realcalinizado eletroquimicamente em hidróxido de potássio estão apresentados na Figura 66. Nota-se que, assim como na realcalinização eletroquímica em carbonato de sódio, os únicos cristais identificáveis após o tratamento são os cristais de quartzo e calcita, estes podem estar ocultando picos de outros cristais.

Figura 66 – DRX do concreto A (a) não carbonatado, (b) carbonatado e (c) realcalinizado eletroquimicamente em hidróxido de potássio.

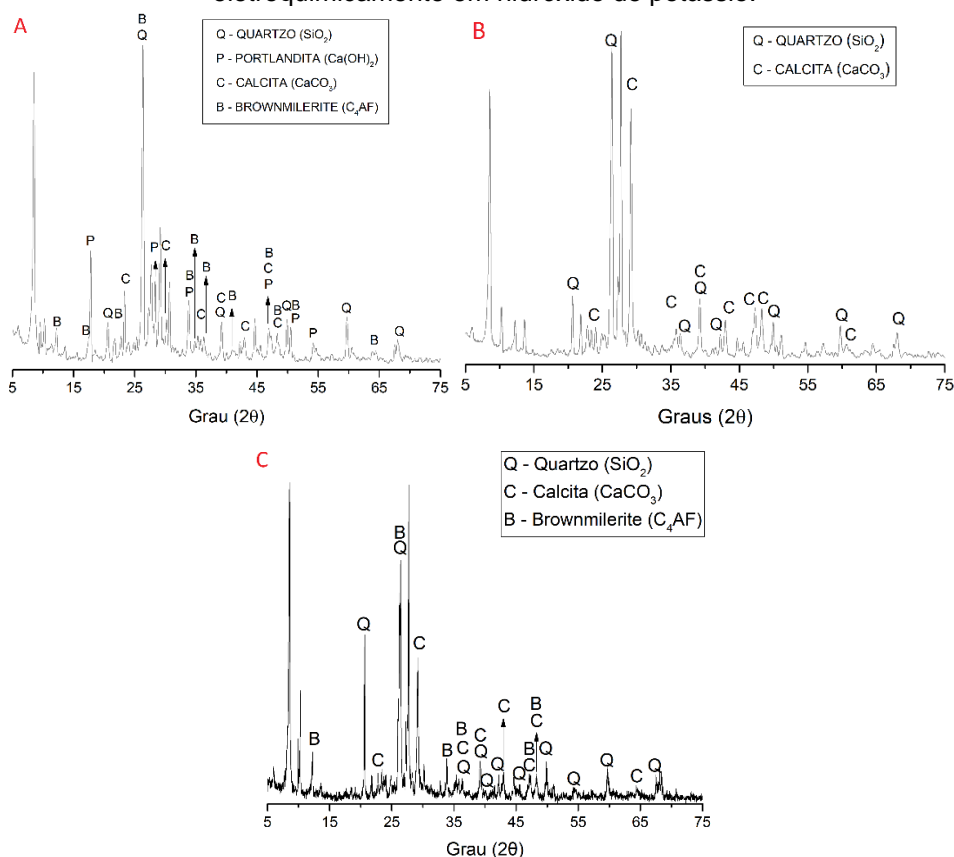


Fonte: o autor.

Os difratogramas de raios X dos concretos D não carbonatado, carbonatado e realcalinizado eletroquimicamente em hidróxido de potássio estão apresentados na Figura 67 e na Tabela 17 estão apresentados os dados do ensaio de FRX.

Pode-se notar o consumo de hidróxido de cálcio pela carbonatação, também foram encontrados produtos da hidratação do cimento, como: etringita e brownmillerite, além cristais anidros, como o aluminato de cálcio. A partir dos resultados de FRX é possível perceber que após tratamento de realcalinização eletroquímica em hidróxido de potássio, a quantidade de K_2O identificada na amostra foi bastante superior às amostras não realcalinizadas. Portanto, houve uma alteração significativa no teor alcalino do concreto, fator que potencializa a reação álcali-sílica, principalmente em caso de solubilização desse sal na presença de intensa umidade.

Figura 67 – DRX do concreto D (a) não carbonatado, (b) carbonatado, (c) realcalinizado eletroquimicamente em hidróxido de potássio.



Fonte: o autor.

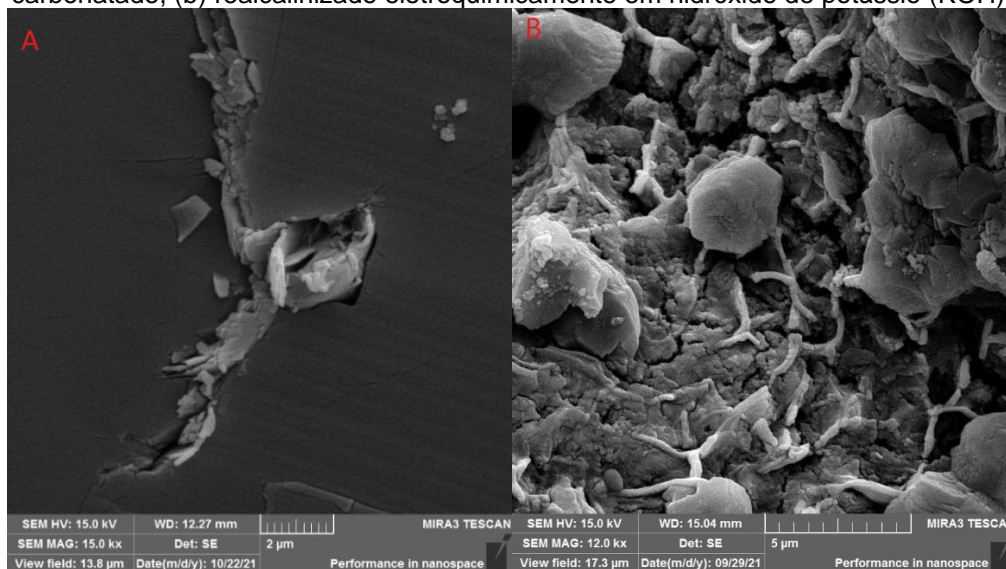
Tabela 17 – FRX dos concretos não carbonatados, carbonatados e realcalinizados eletroquimicamente em hidróxido de potássio.

	Concreto A			Concreto D		
	Não carbonatado	Carbonatado	RAE KOH	Não carbonatado	Carbonatado	RAE KOH
Na_2O	2,64	2,91	2,94	1,83	2,29	2,60
MgO	1,95	1,93	2,13	4,78	4,33	4,00
Al_2O_3	9,18	10,10	9,55	10,40	10,10	11,40
SiO_2	43,00	45,10	42,90	38,90	40,20	45,00
P_2O_5	0,10	0,07	0,08	0,23	0,28	0,29
SO_3	1,47	1,06	1,89	1,55	1,14	0,84
K_2O	3,12	2,95	8,08	2,59	2,67	5,29
CaO	34,90	32,30	29,10	31,50	32,10	20,80
Fe_2O_3	3,45	3,28	3,00	7,26	6,54	8,44

Fonte: o autor.

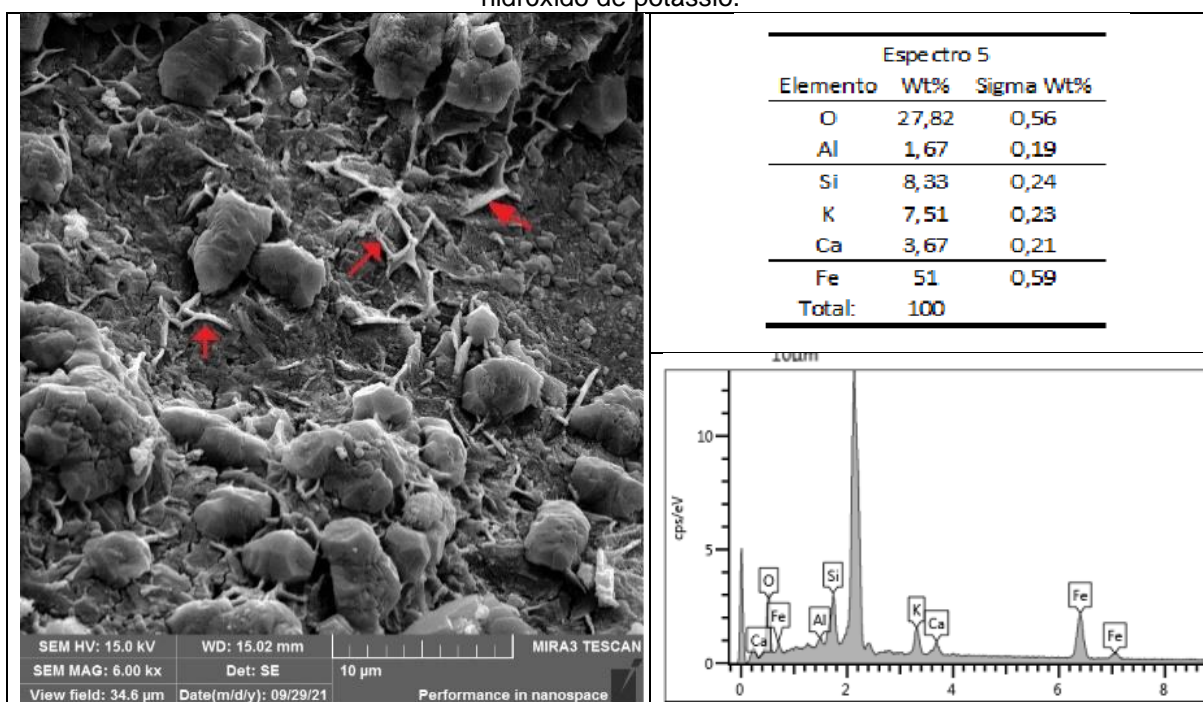
Na Figura 68 estão apresentadas as imagens de microscopia eletrônica do concreto A carbonatado e realcalinizado eletroquimicamente em hidróxido de potássio. Pode-se notar que o agregado do concreto carbonatado não apresenta sinais de degradação ou de gel em sua superfície. O concreto realcalinizado (Figura 69a) apresentou formações diferentes das convencionais, como evidenciado pelas setas e os resultados de EDS dessas formações está apresentado na Figura 69b.

Figura 68 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de concreto A (a) carbonatado, (b) realcalinizado eletroquimicamente em hidróxido de potássio (KOH).



Fonte: o autor.

Figura 69 – Formações encontradas na amostra de concreto A realcalinizado eletroquimicamente em hidróxido de potássio.



Fonte: o autor.

Como pode-se notar, pelos resultados do EDS, essas formações apresentam silício, cálcio e potássio, elementos que compõem o gel álcali-silica, portanto há evidências de que pode se tratar do gel. Na Figura 70 está apresentada uma imagem de microscopia ótica, na qual é possível notar uma formação esbranquiçada, a qual pode ser resultado da reação álcali-silica.

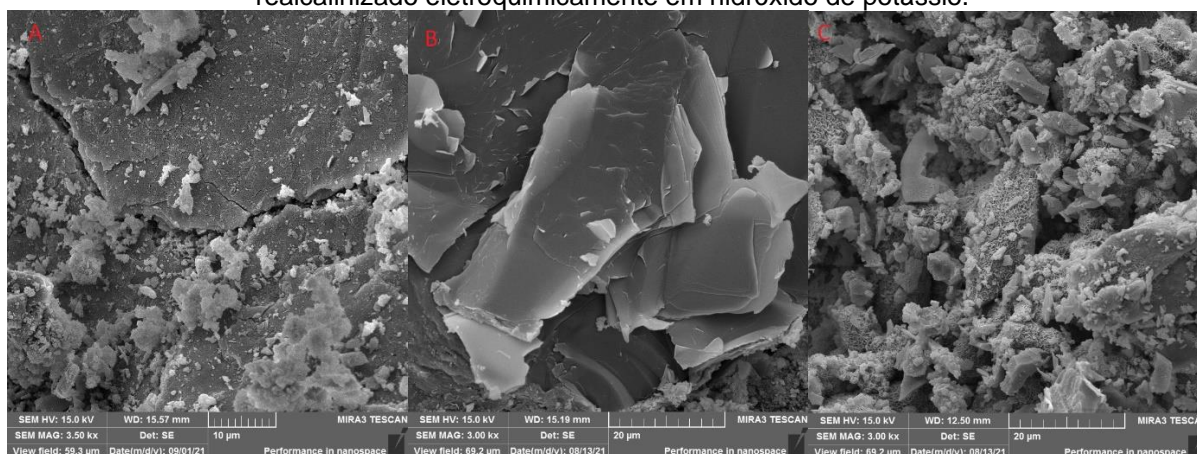
Figura 70 – Microscopia óptica do concreto A que passou por RAE em hidróxido de potássio.



Fonte: o autor.

Na Figura 71 estão apresentadas as imagens de microscopia eletrônica do concreto D (a) não carbonatado, (b) carbonatado e (c) realcalinizado eletroquimicamente em hidróxido de potássio. Os concretos que não passaram por tratamento não apresentaram sinais de reação álcali-sílica, pois não há degradação dos agregados, nem presença de gel. Na Figura 71 (c) nota-se a presença de uma formação semelhante a apresentada na Figura 69, a qual acredita-se tratar do gel álcali-sílica. O fato dessa formação estar presente em maior quantidade no concreto com agregado potencialmente reativo reforça a hipótese de se tratar de gel.

Figura 71 – Microscopia eletrônica do concreto D (a) não carbonatado, (b) carbonatado e (c) realcalinizado eletroquimicamente em hidróxido de potássio.

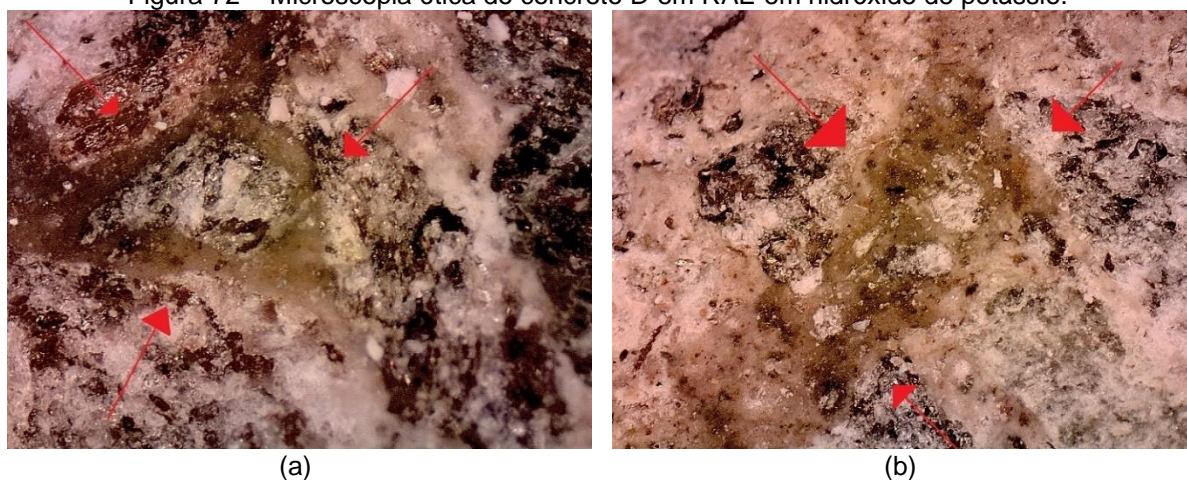


Fonte: o autor.

Pela Figura 72 é possível observar por meio de imagem de microscopia ótica a presença de sinais de gel se formando nas proximidades do agregado e em sua superfície, no concreto D realcalinizado eletroquimicamente em hidróxido de potássio. O ensaio de fenolftaleína que determinou o fim do tratamento de realcalinização eletroquímica em hidróxido de potássio está apresentado na Figura 73, onde percebe-se a total realcalinização da seção de concreto. A Figura 74 mostra a condição de alcalinidade dos concretos após 348 dias do fim do tratamento, nota-se que o concreto

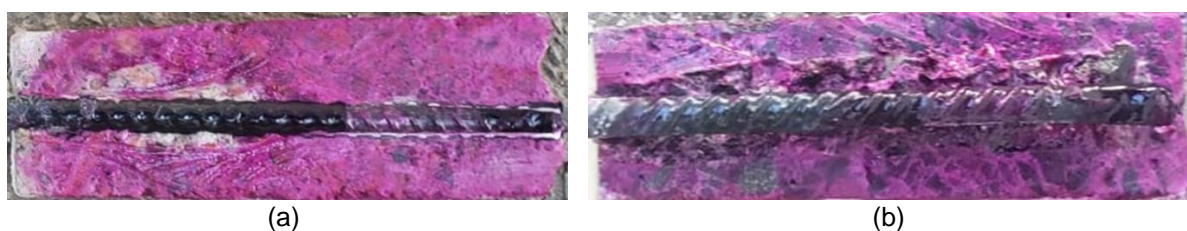
ao redor da armadura se manteve alcalino e quando comparado com o concreto não carbonatado, não há uma diferença tão significativa.

Figura 72 – Microscopia ótica do concreto D em RAE em hidróxido de potássio.



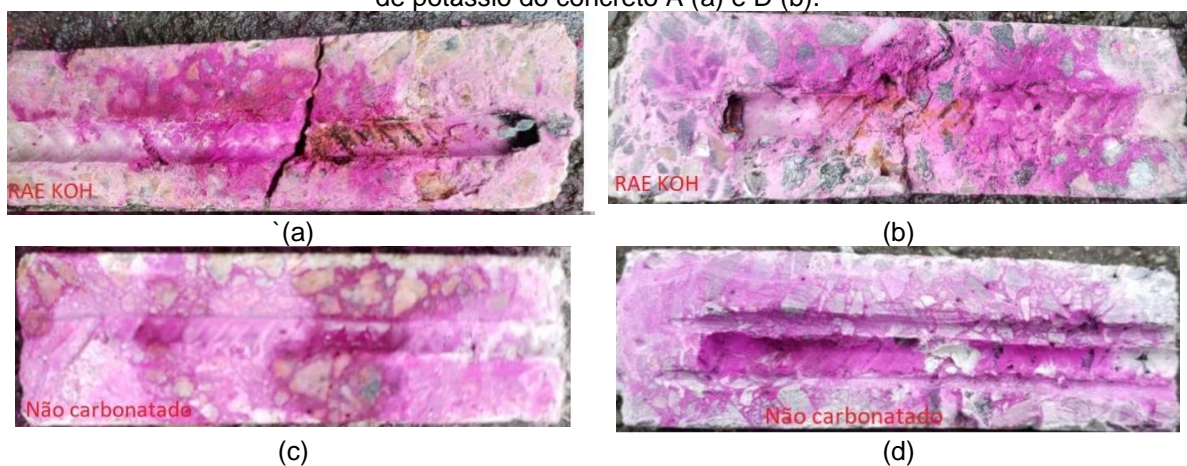
Fonte: o autor.

Figura 73 – Ensaio de fenolftaleína logo após o fim da realcalinização eletroquímica em hidróxido de potássio do concreto A (a) e D (b).



Fonte: o autor.

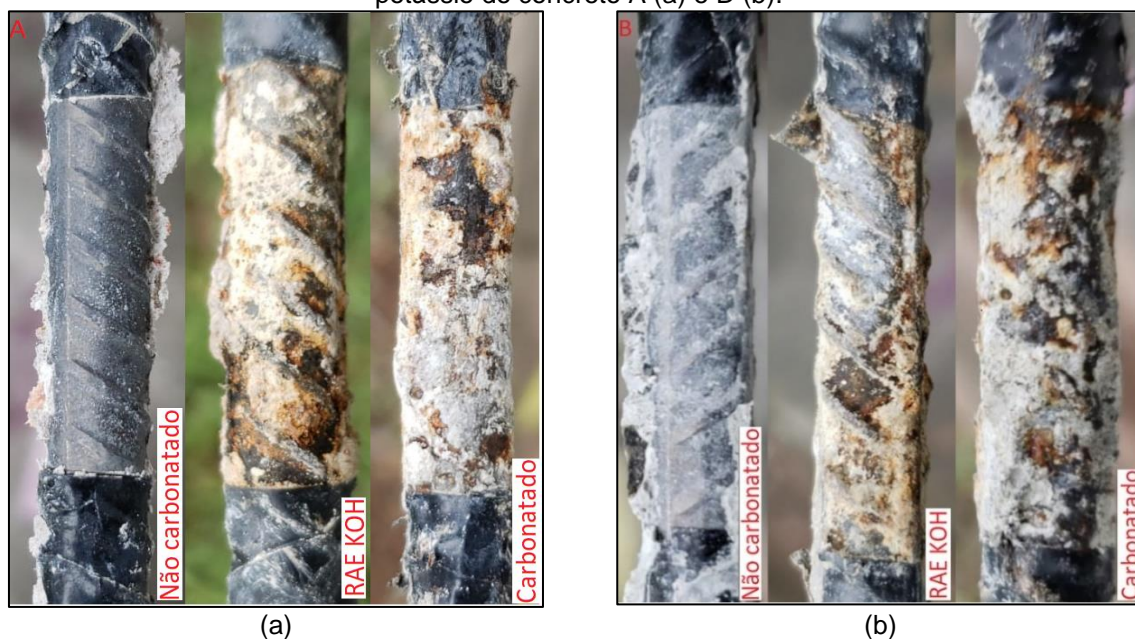
Figura 74 – Ensaio de fenolftaleína 348 dias após o fim da realcalinização eletroquímica em hidróxido de potássio do concreto A (a) e D (b).



Fonte: o autor.

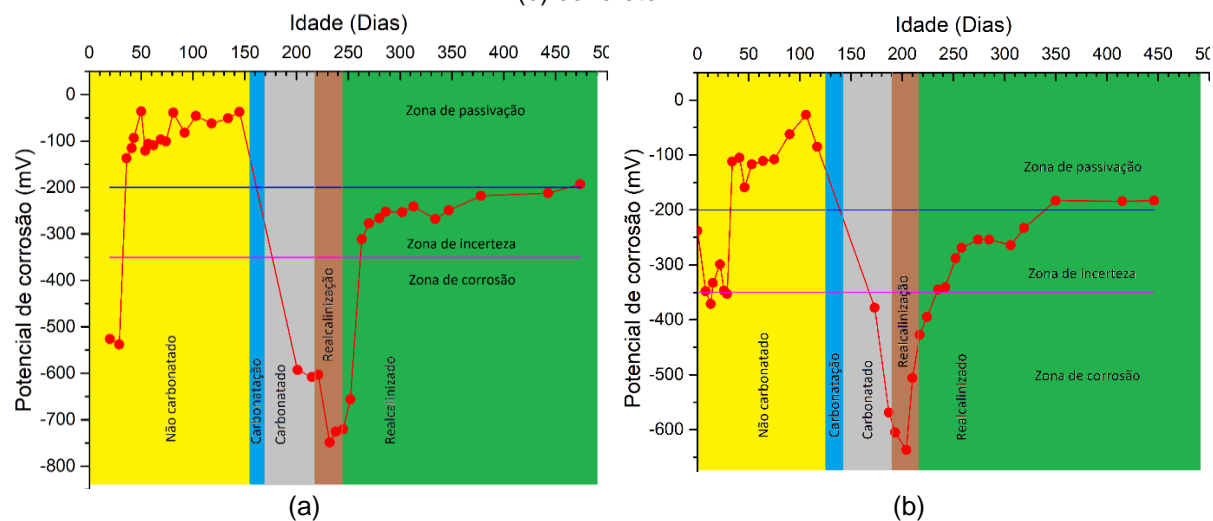
A Figura 75 mostra a situação das armaduras 348 dias após o fim do tratamento eletroquímico em hidróxido de potássio. Percebe-se que a armadura do concreto tratado apresentou corrosão, porém não tão intensa quanto a do concreto carbonatado. Os concretos realcalinizados quimicamente em hidróxido de potássio também passaram por análise de potencial de corrosão e os resultados podem ser vistos na Figura 76.

Figura 75 – Situação das armaduras 348 dias após o fim do tratamento eletroquímico em hidróxido de potássio do concreto A (a) e D (b).



Fonte: o autor.

Figura 76 – Potencial de corrosão dos concretos em RAQ com hidróxido de potássio. (a) concreto A; (b) concreto D.



Fonte: o autor.

Os concretos apresentaram resultados na zona de corrosão ou incerteza logo após a moldagem, levando cerca de 35 dias para os resultados se tornarem consistentes na zona de passivação. Após a carbonatação, os resultados voltaram para a zona de corrosão, caracterizando a degradação da película passivadora do aço. Após o tratamento químico de 25 dias, o potencial de corrosão passou a apresentar valores menos negativos, chegando até a zona de passivação, comprovando, dessa forma, a eficácia do tratamento. Na Figura 77 é possível visualizar o resultado do ensaio de fenolftaleína após 25 dias de tratamento de realcalinização química em hidróxido de potássio, quando decidiu-se por encerrá-lo.

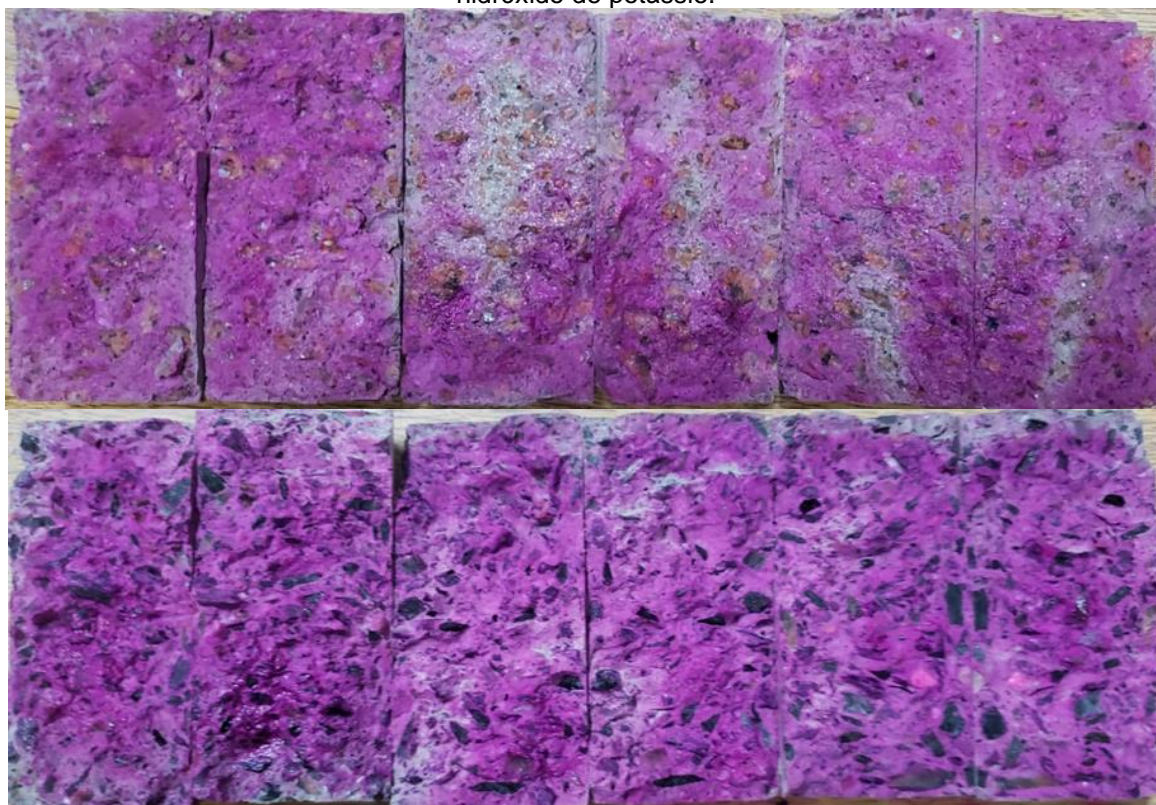
Figura 77 – Ensaio de fenolftaleína logo após RAQ em hidróxido de potássio.



Fonte: o autor.

Na Figura 78 é possível observar o resultado do ensaio nos concretos A e D 46 dias após o final do tratamento. Observa-se que a intensidade da cor roxa, indicativo de alta alcalinidade, diminui com o tempo e portanto deve-se observar a durabilidade do tratamento. Também pode-se comparar com o resultado do ensaio nos concretos não carbonatados da Figura 51, os quais apresentam uma cor roxa mais intensa, sinal de maior alcalinidade.

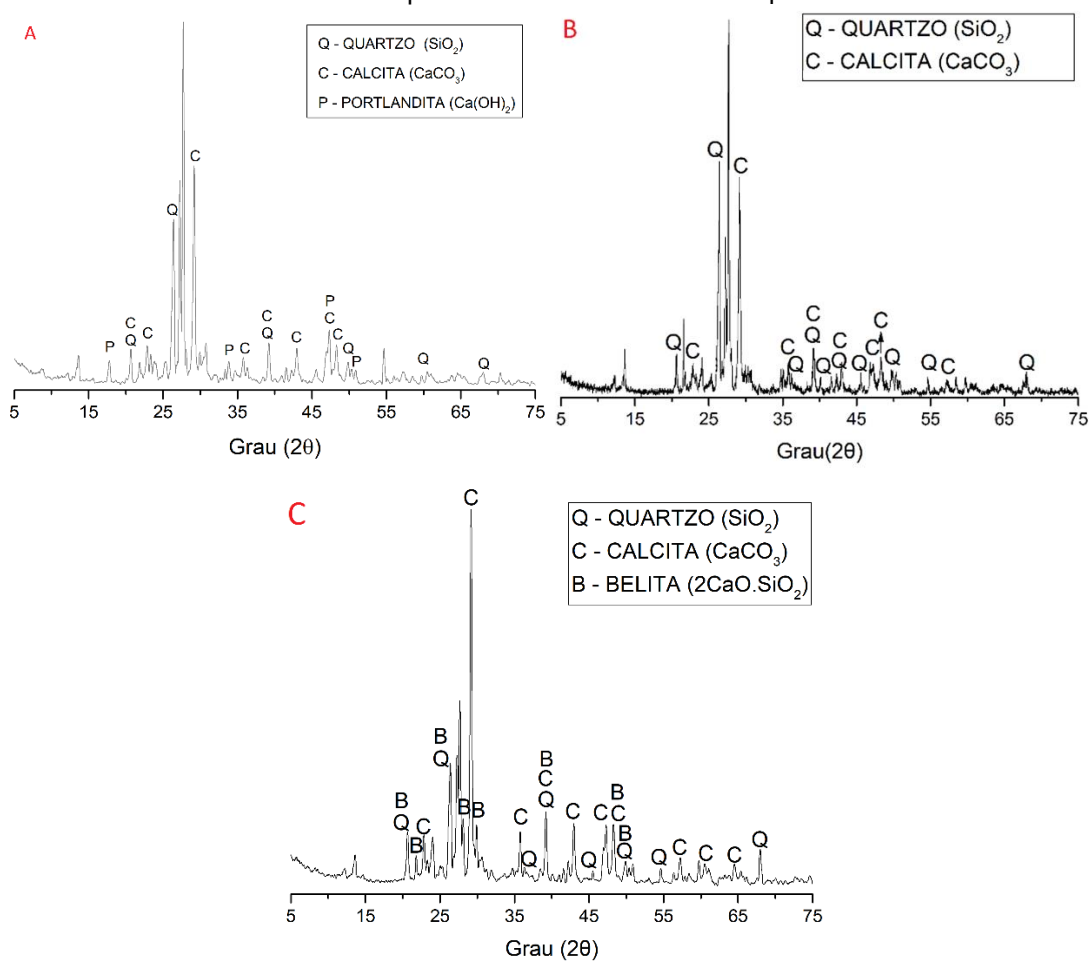
Figura 78 – Ensaio de fenolftaleína 46 dias após o final do tratamento de realcalinização química em hidróxido de potássio.



Fonte: o autor.

Os difratogramas de raios X das amostras de concreto A não carbonatado, carbonatado e realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio estão apresentados na Figura 79. Nota-se que o processo de carbonatação consumiu a portlandita, como esperado. Após a realcalinização, foi possível detectar apenas os cristais de quartzo e calcita, os quais estão presentes em alta quantidade, pois o quartzo é do agregado e a calcita é do fíler do cimento, além desses cristais serem produtos das reações de carbonatação.

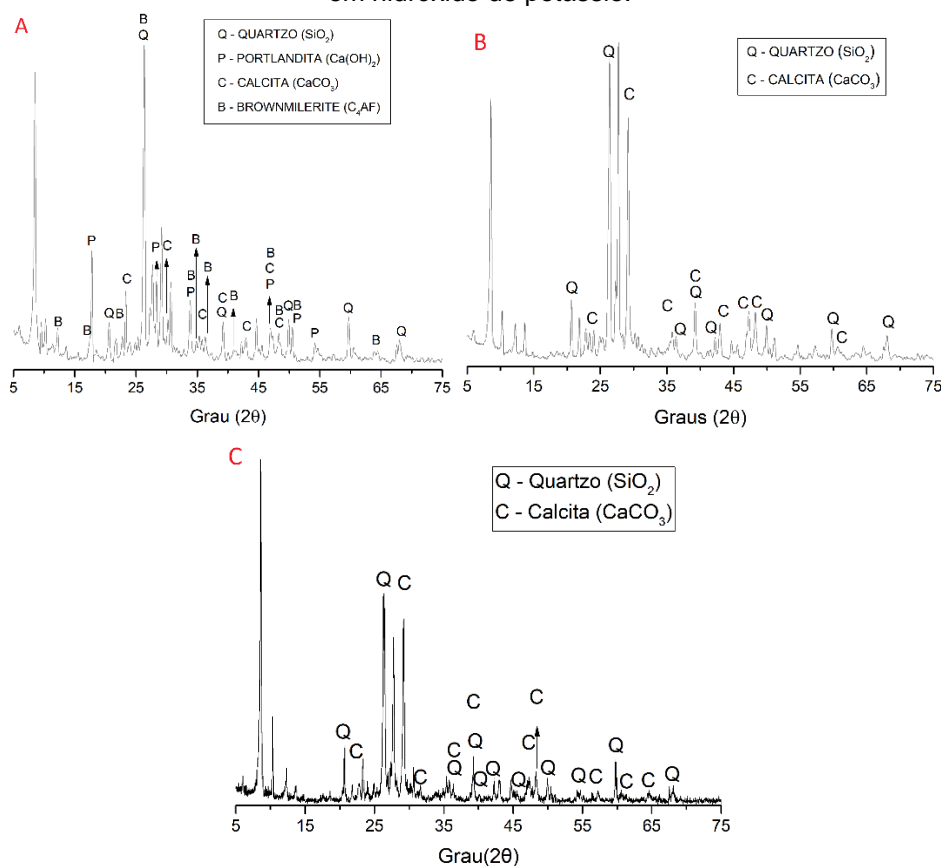
Figura 79 – Difratograma de raios X do concreto A (a) não carbonatado, (b) carbonatado, (c) realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio.



Fonte: o autor.

A Figura 80 apresenta os difratogramas de raios X dos concretos D não carbonatado, carbonatado e realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio. Pode-se notar o consumo de portlandita pelo processo de carbonatação, a presença de quartzo e calcita de forma bem evidente, e a presença de outros cristais resultantes da hidratação do cimento, como a etringita, além de cristais anidros do cimento, como o aluminato de cálcio.

Figura 80 - DRX do concreto D (a) não carbonatado, (b) carbonatado, (c) realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio.



Fonte: o autor.

Réus (2022), por ensaio de difração de raios X, observou que pastas de cimento carbonatadas que passaram por realcalinização química em hidróxido de potássio (2,67 mol/L) voltaram a apresentar portlandita em sua composição. Esse fato não foi observado no presente trabalho, isso pode ter ocorrido devido aos cristais do agregado, presentes em grandes quantidades, ocultarem os picos de portlandita, os quais são menos intensos no concreto realcalinizado quando comparado com o concreto não carbonatado.

Os resultados do ensaio de fluorescência de raios X dos concretos não carbonatados, carbonatados e realcalinizados quimicamente em hidróxido de potássio estão apresentados na Tabela 18. Percebe-se que o concreto que passou por realcalinização química em hidróxido de potássio, apresentou um aumento na quantidade de K_2O de 178% no concreto D e 197% no concreto A. Portanto, houve um aumento significativo no teor de álcalis no concreto após o tratamento, e esse é um dos fatores principais para desencadear a reação álcali-sílica.

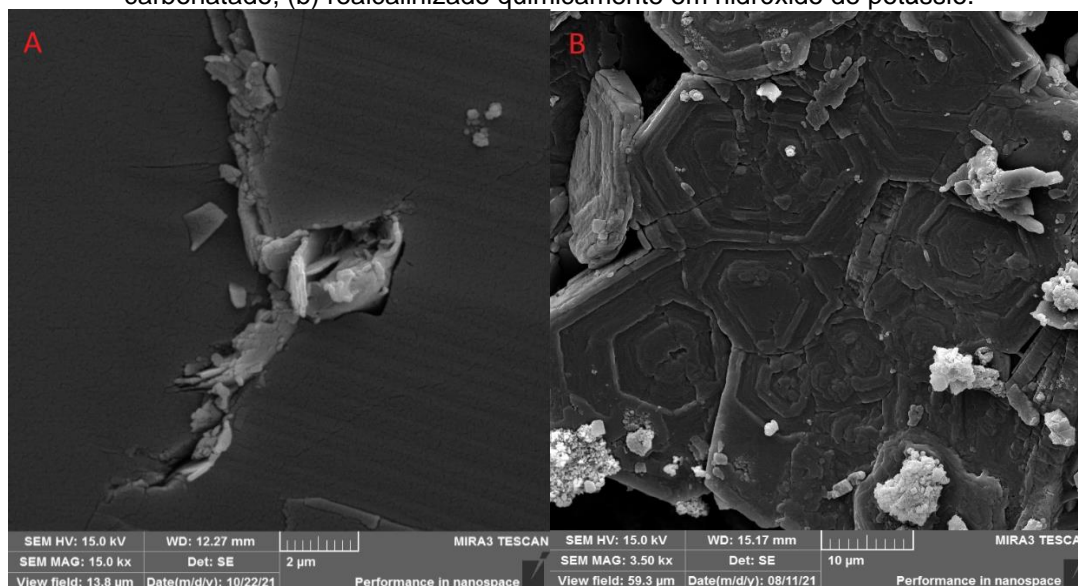
Tabela 18 – Resultado do ensaio de FRX para os concretos não carbonatados, carbonatados e realcalinizados quimicamente em hidróxido de potássio.

	Concreto D			Concreto A		
	Não carbonatado	Carbonatado	RAQ KOH	Não carbonatado	Carbonatado	RAQ KOH
Na ₂ O	1,83	2,29	2,06	2,64	2,91	2,38
MgO	4,78	4,33	4,04	1,95	1,93	2,38
Al ₂ O ₃	10,40	10,10	9,85	9,18	10,10	9,17
SiO ₂	38,90	40,20	37,80	43,00	45,10	37,60
P ₂ O ₅	0,23	0,28	0,27	0,10	0,07	0,09
SO ₃	1,55	1,14	1,04	1,47	1,06	1,51
K ₂ O	2,59	2,67	7,41	3,12	2,95	8,76
CaO	31,50	32,10	29,10	34,90	32,30	33,40
Fe ₂ O ₃	7,26	6,54	7,01	3,45	3,28	4,50

Fonte: o autor.

Na Figura 81 estão apresentadas as imagens de microscopia eletrônica do concreto A carbonatado e realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio. Nota-se que o agregado presente no concreto carbonatado não apresentou nenhum tipo de degradação ou gel em sua superfície. Nas imagens do concreto realcalinizado também não se verificou sinais de reação álcali-sílica, porém foram encontrados cristais diferentes dos convencionais, como pode-se notar na Figura 81 (b).

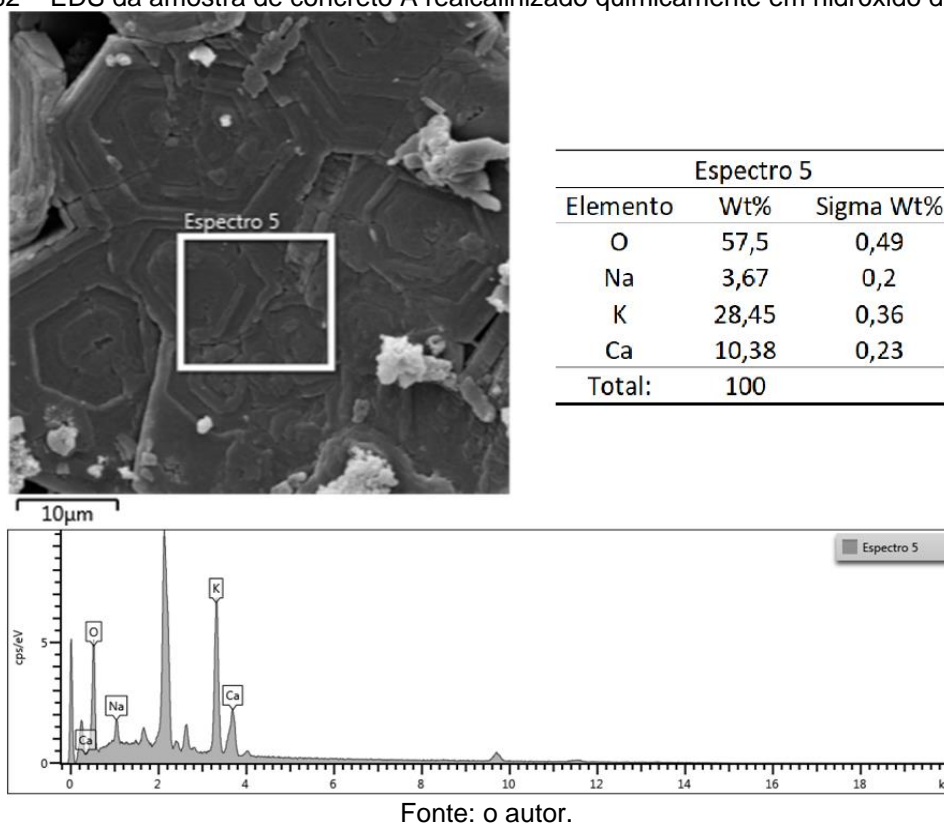
Figura 81 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de concreto A (a) carbonatado, (b) realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio.



Fonte: o autor.

O EDS dos cristais encontrados no concreto A realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio está apresentado na Figura 82, nota-se que não existe silício entre os elementos do cristal e, portanto, não se trata de qualquer resultado de interação entre álcalis e agregado. Provavelmente são resultados de cristalização dos sais utilizados no processo de realcalinização.

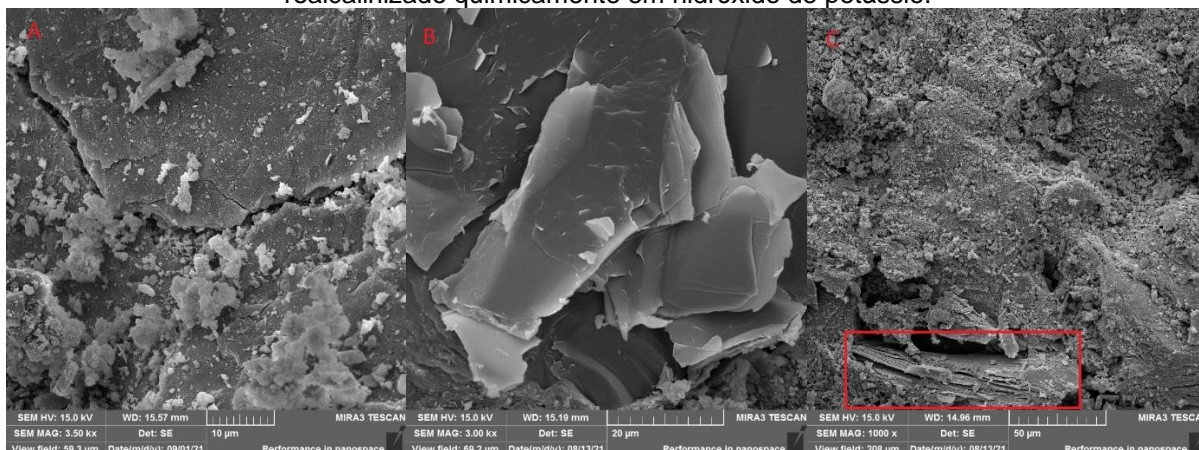
Figura 82 – EDS da amostra de concreto A realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio



Fonte: o autor.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura do concreto D realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio estão apresentadas na Figura 83, onde nota-se que os agregados dos concretos que não passaram por realcalinização, não possuem sinais de reação álcali-sílica. O concreto que passou por realcalinização apresentou gretagem, resultante da dissolução do agregado reativo, como pode-se notar na Figura 83 (c), efeito também observado por Pereira (2018).

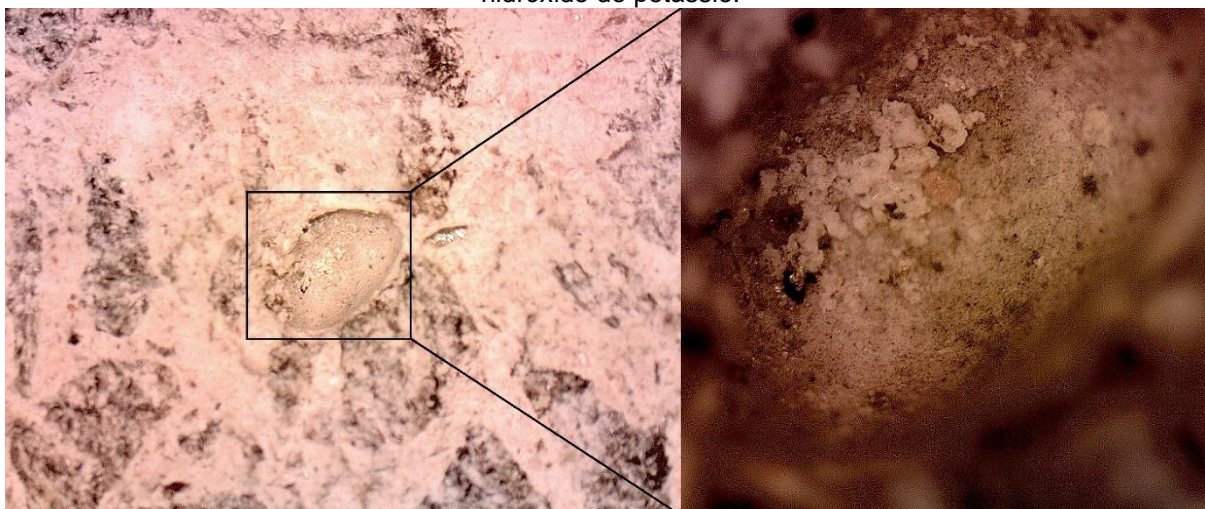
Figura 83 – Microscopia eletrônica do concreto D (a) não carbonatado, (b) carbonatado e (c) realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio.



Fonte: o autor.

Imagens de microscopia ótica do concreto D realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio estão apresentadas na Figura 84 e Figura 85. Na Figura 84 pode-se notar a presença de sais no interior dos poros do concreto, possivelmente depósitos de hidróxido de potássio.

Figura 84 – Imagens de microscopia ótica de um poro do concreto D realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio.



Fonte: o autor.

Na Figura 85 (a) é possível notar provável gel se formando na superfície do agregado D nas proximidades da zona de transição entre a matriz e o agregado, já na Figura 85 (b) é possível notar uma formação com aspecto de escorrido, a qual pode se tratar de gel álcali-sílica.

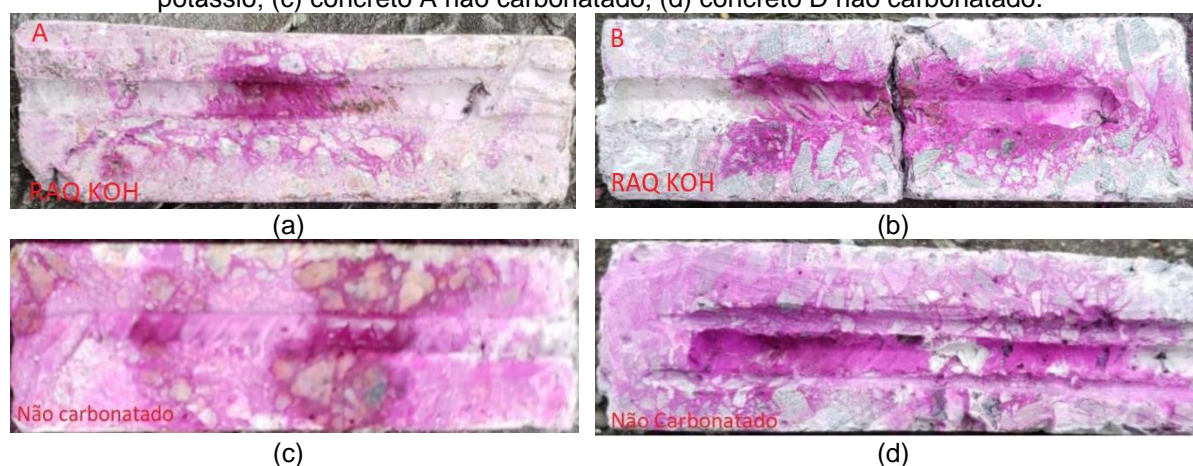
Figura 85 – Imagem de microscopia ótica da zona de transição matriz/agregado do concreto D realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio.



Fonte: o autor.

Os resultados do ensaio de fenolftaleína para os concretos A e D realcalinizados quimicamente em hidróxido de potássio e os concretos não carbonatados estão apresentados na Figura 86. Percebe-se que o concreto realcalinizado apresenta menos áreas alcalinas que o concreto não carbonatado, porém a alcalinidade estava presente na região das armaduras.

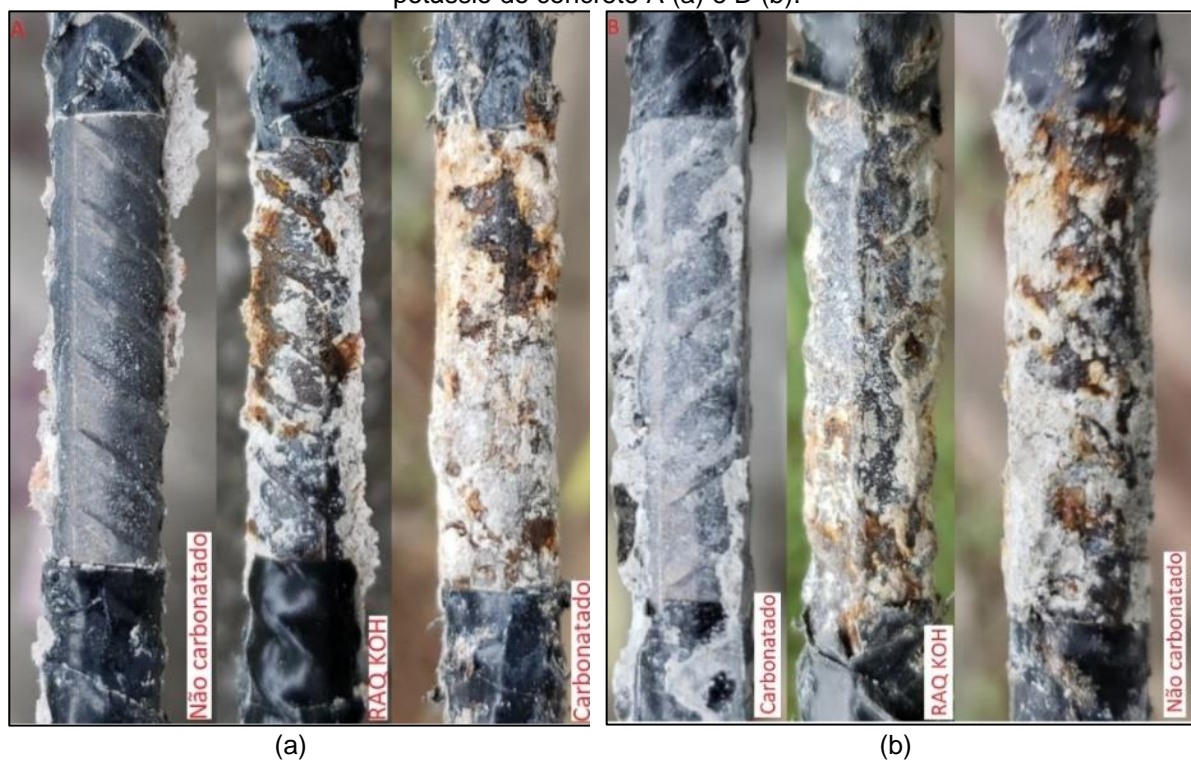
Figura 86 – Comparação entre os concretos A e D realcalinizados quimicamente em hidróxido de potássio e os não carbonatados 336 dias após o fim do tratamento. (a) concreto A realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio; (b) concreto D realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio; (c) concreto A não carbonatado; (d) concreto D não carbonatado.



Fonte: o autor.

A Figura 87 mostra a situação das armaduras após 336 dias do fim do tratamento químico em hidróxido de potássio, percebe-se que há corrosão, porém em menor quantidade que a armadura do concreto carbonatado, mostrando a eficiência do tratamento em reduzir a corrosão.

Figura 87 – Situação das armaduras 336 dias após o fim do tratamento químico em hidróxido de potássio do concreto A (a) e D (b).

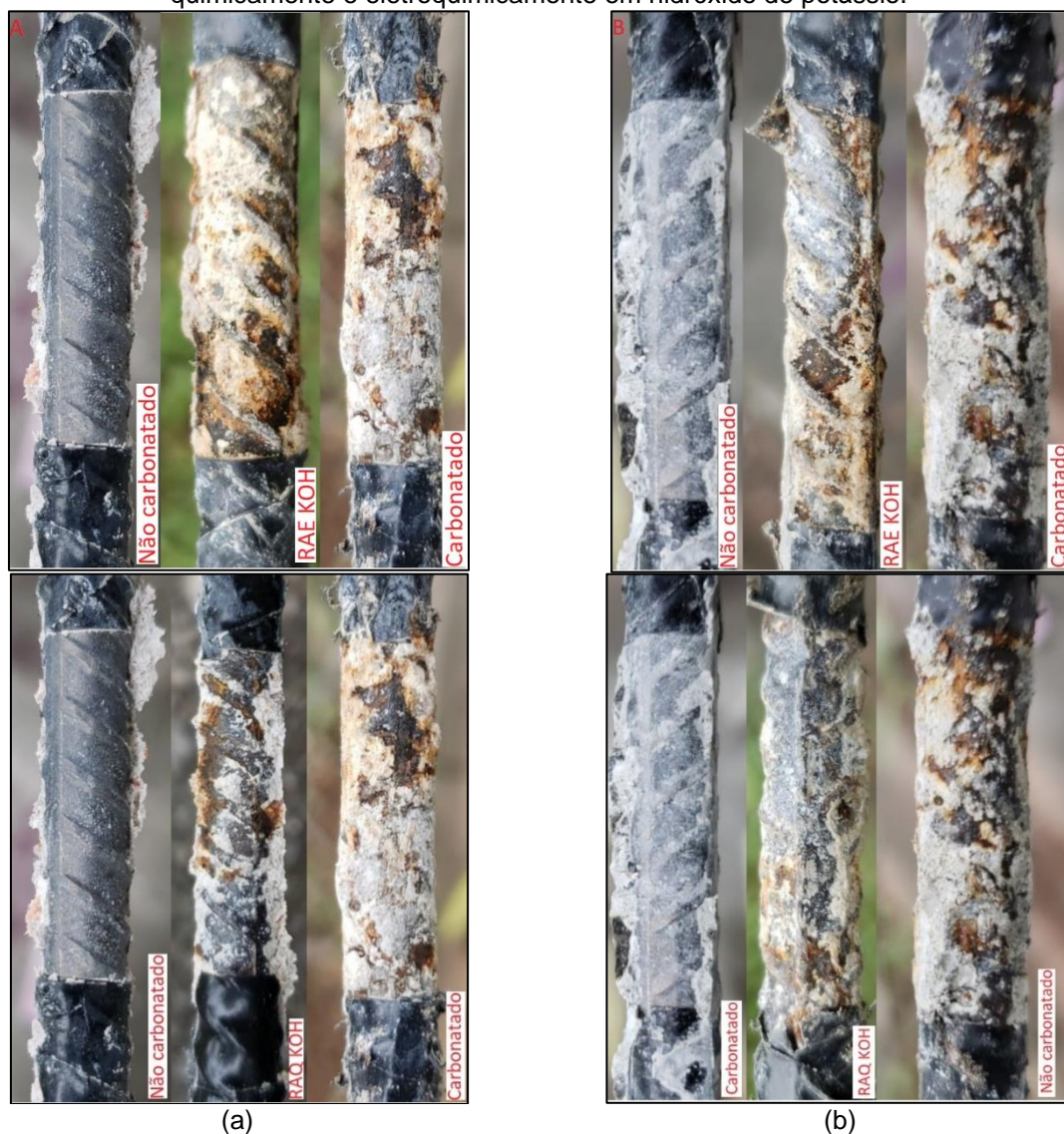


Fonte: o autor.

4.4.1 Considerações sobre a realcalinização eletroquímica *versus* realcalinização química e a formação de reações álcali-agregado em solução de KOH

Comparando os tratamentos em relação ao potencial de corrosão, percebe-se que ambos os tratamentos tornaram os potenciais menos negativos, chegando ao menos na zona de incerteza e comprovando a eficiência dos mesmos. O tratamento eletroquímico - RAE teve duração de oito dias, enquanto o tratamento químico – RAQ teve duração de 25 dias. Analisando visualmente as armaduras da Figura 88, pode-se perceber que a condição das armaduras não varia significativamente de um tratamento para o outro.

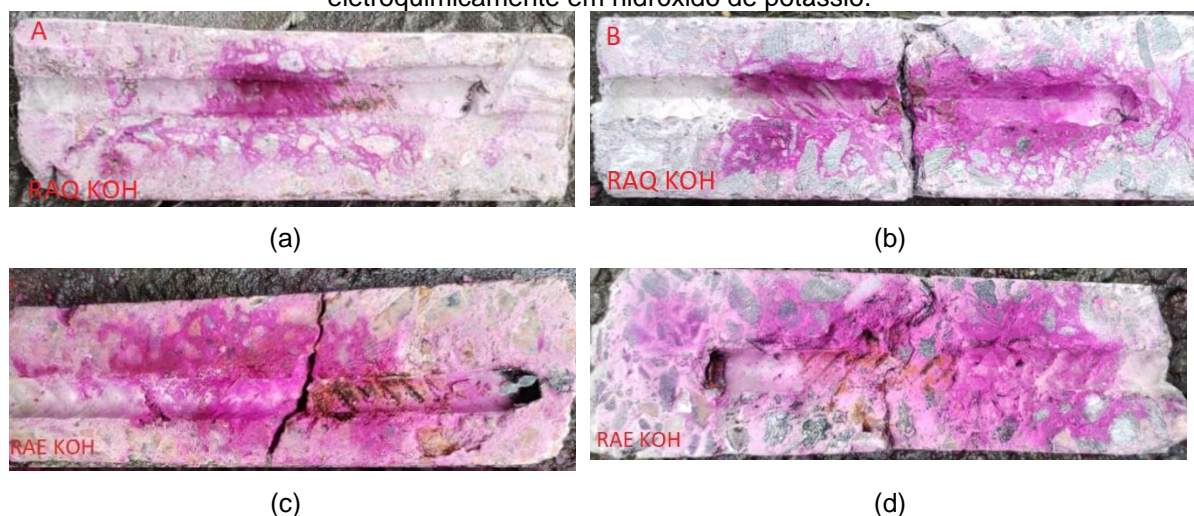
Figura 88 – Comparação entre a situação das armaduras dos concretos A (a) e D (b) realcalinizados quimicamente e eletroquimicamente em hidróxido de potássio.



Fonte: o autor.

A comparação dos resultados do ensaio de fenolftaleína para os concretos realcalinizados quimicamente e eletroquimicamente em hidróxido de potássio está apresentada na Figura 89. Percebe-se que o ensaio eletroquímico conseguiu manter mais áreas alcalinas de concreto, sendo mais eficiente nesse quesito, porém todos os concretos apresentaram alcalinidade na região onde se encontrava a armadura.

Figura 89 – Comparação do ensaio de fenolftaleína entre o concreto realcalinizado quimicamente e eletroquimicamente em hidróxido de potássio. (a) concreto A realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio; (b) concreto D realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio; (c) concreto A realcalinizado eletroquimicamente em hidróxido de potássio; (d) concreto D realcalinizado eletroquimicamente em hidróxido de potássio.



Fonte: o autor.

Pela Tabela 19 é possível comparar os tratamentos em relação ao ensaio de fluorescência de raios X, em ambos os agregados, o tratamento químico gerou um aumento maior de K_2O no concreto e conseqüentemente no teor de álcalis, fator importante para a reação álcali-sílica.

Tabela 19 – Comparação por FRX entre a realcalinização eletroquímica e química em hidróxido de potássio.

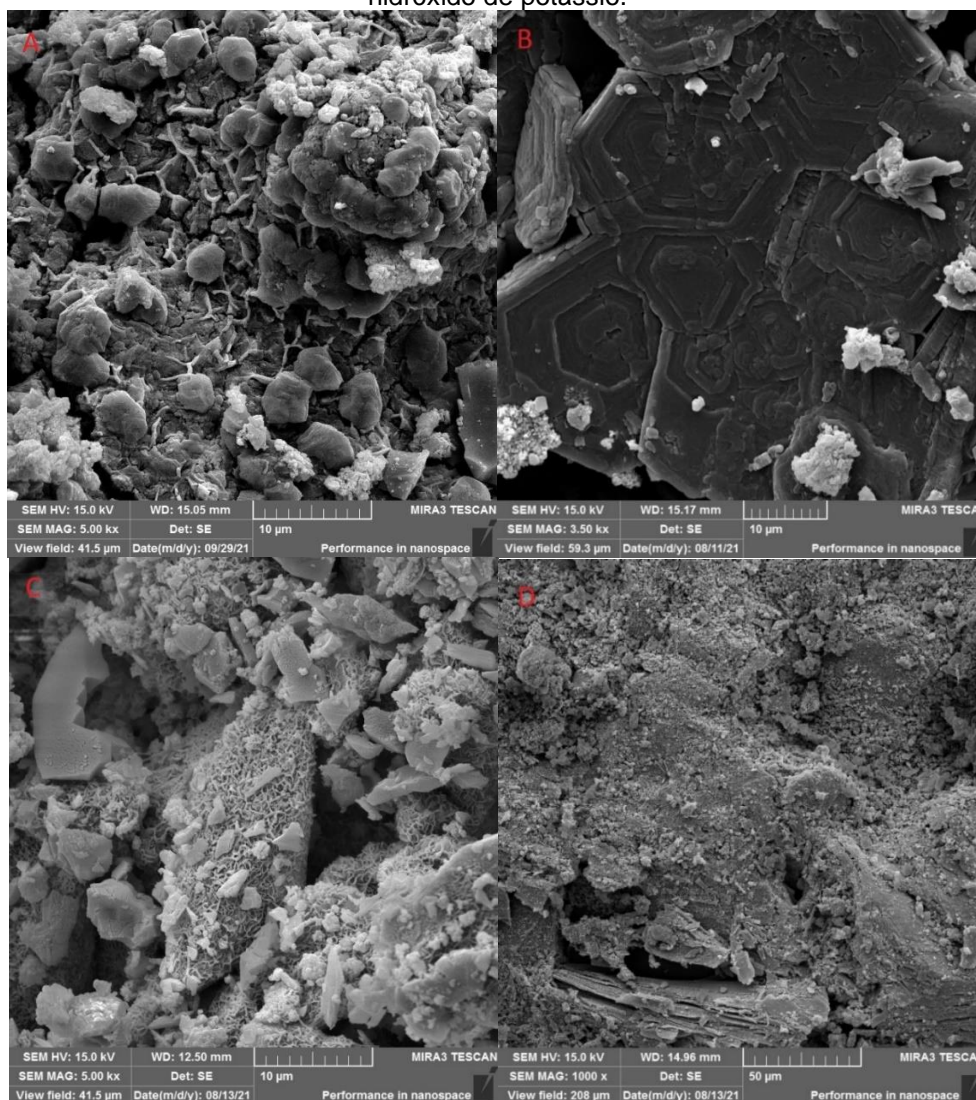
	Concreto A		Concreto D	
	RAE KOH	RAQ KOH	RAE KOH	RAQ KOH
Na_2O	2,94	2,38	2,60	2,06
MgO	2,13	2,38	4,00	4,04
Al_2O_3	9,55	9,17	11,40	9,85
SiO_2	42,90	37,60	45,00	37,80
SO_3	1,89	1,51	0,84	1,04
K_2O	8,08	8,76	5,29	7,41
CaO	29,10	33,40	20,80	29,10
Fe_2O_3	3,00	4,50	8,44	7,01

Fonte: o autor.

Os tratamentos afetaram significativamente a microestrutura dos concretos, conforme pode ser verificado na Figura 90. Pode-se perceber que o concreto A, com agregado potencialmente inócuo, apresentou alterações em sua estrutura e formações cristalinas quando submetido a realcalinização eletroquímica (Figura 90 (a)) enquanto na realcalinização química (Figura 90 (b)) não apresentou sinais de reação álcali-sílica. As estruturas identificadas para a RAQ são produtos formados devido a presença do KOH, conforme já discutido. O comportamento verificado e as diferenças entre os tratamentos provavelmente ocorreram devido a produção de

hidroxilas no tratamento eletroquímico, as quais atacam a superfície do agregado e as ligações siloxanas, intensificando a reação álcali-sílica.

Figura 90 – Comparação por MEV entre o concreto A realcalinizado eletroquimicamente (a), quimicamente (b) com o concreto D realcalinizado eletroquimicamente (c) e quimicamente (d) em hidróxido de potássio.




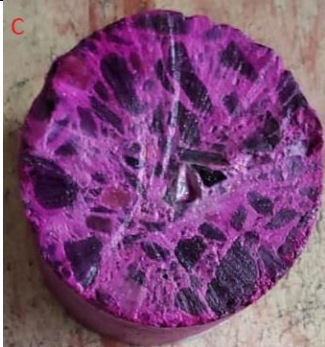

Fonte: o autor.

Quando os concretos foram produzidos com agregados potencialmente reativos – concreto D (Figura 90 (c)), percebe-se formações semelhantes a presente no concreto com agregado inócuo, porém em quantidade significativamente maior, provavelmente devido a maior reatividade do agregado.

4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE OS TRATAMENTOS COM Na_2CO_3 VERSUS KOH

Em relação a eficiência dos eletrólitos para a realcalinização, ambos foram capazes de realcalinizar eletroquimicamente os concretos em um período de 8 dias. Para a realcalinização química, a solução de carbonato de sódio levou aproximadamente o dobro do tempo que a solução de hidróxido de potássio para realcalinizar, esse fato ficou evidente na Tabela 20.


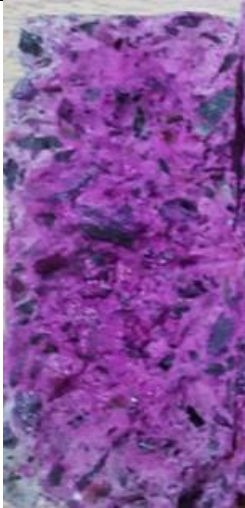

Tabela 20 – Diferença de tempo de realcalinização química entre as soluções de carbonato de sódio e hidróxido de potássio.

		Tempo em tratamento químico		
		25 dias	41 dias	54 dias
Na_2CO_3				
KOH				

Fonte: o autor.

Comparando o potencial de corrosão para os concretos realcalinizados eletroquimicamente, não se percebe uma diferença significativa na eficiência do tratamento, ambos conseguiram elevar o potencial de corrosão das armaduras para potencias próximos ao -200 mV, região limítrofe entre a zona de incerteza e de passivação. O mesmo não ocorre na realcalinização química, os resultados de potencial de corrosão para os concretos realcalinizados em hidróxido de potássio apresentaram potenciais de corrosão menos negativos e em alguns casos superaram o valor de -200 mV, ficando na zona de passivação, já os concretos realcalinizados quimicamente em carbonato de sódio apresentaram potenciais mais negativos e não conseguiram ultrapassar para a zona de passivação, ficando na zona de incerteza.

Tabela 21 - Comparação do ensaio de fenolftaleína dos concretos realcalinizados quimicamente em carbonato de sódio e hidróxido de potássio com o concreto de referência.

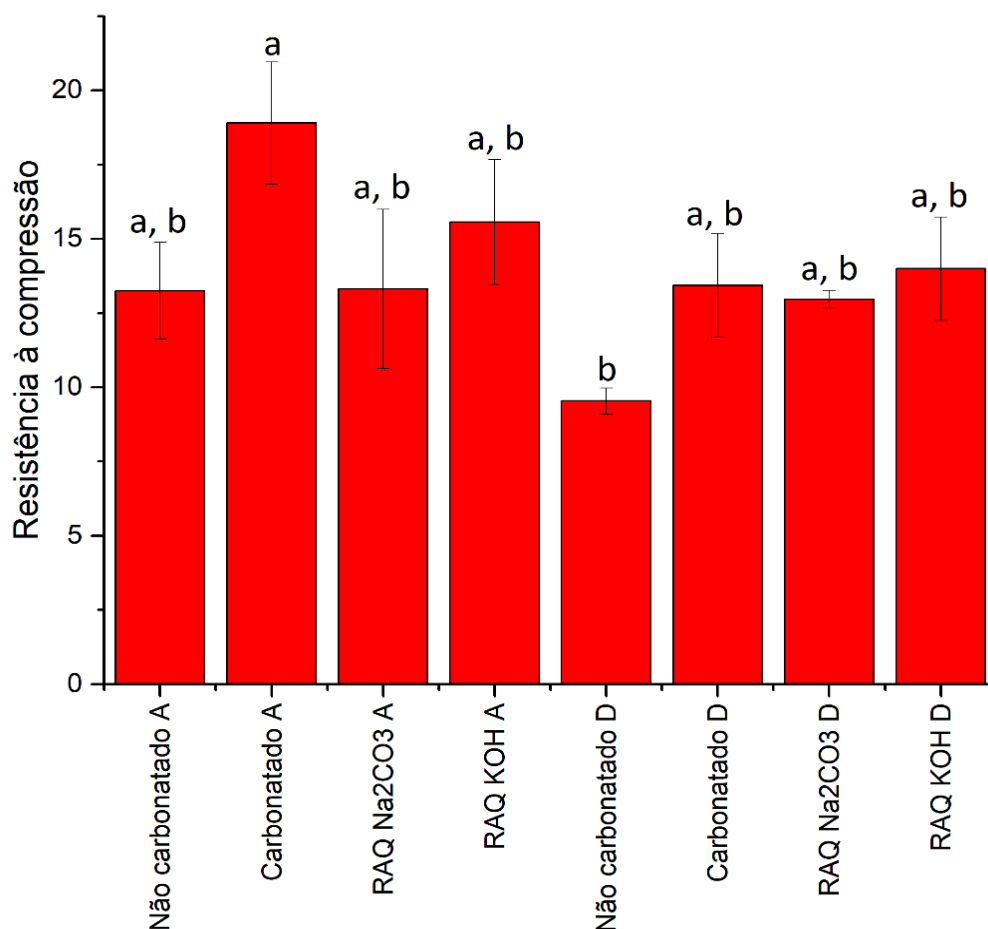
Carbonato de sódio.	Hidróxido de potássio	Referência
		
17 dias após fim da RAQ	46 dias após fim da RAQ	

Fonte: o autor.

Em relação a durabilidade dos tratamentos, percebe-se pela Tabela 21 que não há diferença significativa na intensidade colorimétrica no ensaio de fenolftaleína entre o concreto realcalinado em carbonato de sódio e em hidróxido de potássio, porém é um resultado que carece de melhores análises, pois o tempo de fim do tratamento até execução do ensaio foi diferente entre os eletrólitos. Porém, é possível perceber que ambos os tratamentos não conseguiram resultar em uma tonalidade pelo ensaio de fenolftaleína com cor roxa tão intensa quanto o concreto não carbonatado.

Como poderá ser visto no item a seguir, os concretos que passaram por tratamento em solução de hidróxido de potássio apresentaram mais evidências de possível reação álcali-sílica. Pela Figura 91, pode-se comparar o efeito da realcalinização química realizadas com diferentes soluções na resistência à compressão dos concretos. Pelo teste de Tukey com nível de significância de 5%, nota-se que os concretos que apresentaram diferenças significativas de resistência à compressão entre si, foram os concretos D não carbonatado e os concretos A carbonatados. Os demais resultados não apresentaram diferenças significativas. Os corpos de prova não carbonatados são os valores de referência e, portanto, é possível afirmar que o tratamento de realcalinização química resultou em aumento de resistência para todos os concretos.

Figura 91 – Resultados de resistência à compressão dos concretos.



Fonte: o autor.

Pela Figura 91 é possível perceber um aumento de resistência dos corpos de prova carbonatados quando comparado com os não carbonatados, provavelmente devido a formação de carbonato de cálcio. Quando se comparam os corpos de prova carbonatados com os que passaram por realcalinização química, percebe-se uma redução de resistência na maioria dos casos, apenas o concreto com agregado D em realcalinização em KOH apresentou um pequeno aumento.

Foi realizado o ensaio de absorção capilar para verificar a colmatação dos poros do concreto pela carbonatação e realcalinização química. O ensaio foi feito de acordo com a NBR 9779 (2012), intitulada “Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água por capilaridade”. Para isso foram moldados três corpos de prova cilíndricos de 5 x 10 cm para cada situação, como mostrado na Tabela 22. Esses corpos de prova que estão fora das dimensões mínimas exigidas pela norma, porém foram adotadas para permitir a carbonatação e realcalinização em tempo viável.

Tabela 22 – Corpos de prova moldados para ensaio de absorção capilar.

Agregado	Quantidade	Condição	Referência
Reativo	3	Não Carbonatado	ÑC4, ÑC5, ÑC6
Inócuo	3	Não Carbonatado	ÑC1, ÑC2, ÑC3
Reativo	3	Carbonatado	C2, C3, C5
Inócuo	3	Carbonatado	C1, C4, C6
Reativo	3	Realcalinizado (KOH)	K1, K2, K3
Inócuo	3	Realcalinizado (KOH)	K4, K5, K6
Reativo	3	Realcalinizado (Na ₂ CO ₃)	Na1, Na2, Na3
Inócuo	3	Realcalinizado (Na ₂ CO ₃)	Na4, Na5, Na6

Legenda	
ÑC	Não carbonatado
C	Carbonatado
K	Realcalinizado quimicamente em hidróxido de potássio
Na	Realcalinizado quimicamente em carbonato de sódio

Fonte: Autor.

Na Tabela 23 estão apresentados os resultados médios de absorção de água por capilaridade para cada uma das condições de ensaio: não carbonatado, carbonatado e realcalinizados com KOH ou Na₂CO₃.

Tabela 23 – Média dos resultados de absorção capilar em g/cm².

Referência	Agregado	C3	C6	C24	C48	C72
Na	D	0,38	0,51	0,96	1,27	1,29
	A	0,45	0,57	0,89	1,12	1,16
C	D	0,50	0,66	1,16	1,36	1,36
	A	0,57	0,74	1,21	1,38	1,38
K	D	0,45	0,60	1,08	1,22	1,22
	A	0,51	0,65	0,99	1,16	1,16
ÑC	D	0,46	0,62	1,04	1,31	1,34
	A	0,46	0,61	0,99	1,27	1,37

Legenda	
C3, C6, C24, C48, C72	Absorção de água por capilaridade, expressa em gramas por centímetro quadrado (g/cm ²), para 3h, 6h, 24h, 48h e 72 horas de ensaio.

Fonte: o autor.

Nota-se pela Tabela 23 que as diferenças de resultados entre C48 e C72 não são significativas, pois após 48h, a água já havia sido absorvida até o topo do corpo de prova de concreto, o qual possuía 10 cm de altura. Sendo assim, foram utilizados os resultados de C24 para comparação entre as situações ensaiadas, os quais estão apresentados na Tabela 24 juntamente com o teste de Tukey. Pelo teste de Tukey, percebe-se que os resultados das diferentes situações para o agregado D não apresentam diferenças significativas, considerando um nível de significância (α) de 5%, já para o agregado A, percebe-se diferença significativa entre a situação carbonatada e as demais.

Tabela 24 – Resultados de absorção por capilaridade e teste de Tukey.

Referência	Agregado A		Agregado D	
	Média	Tukey	Média	Tukey
Na	0,89	B	0,96	A
C	1,21	A	1,16	A
K	0,99	B	1,08	A
NC	0,99	B	1,04	A

Fonte: o autor.

Os corpos de prova carbonatados foram os quais apresentaram maiores absorções para ambos os agregados. Esse resultado mostra que a formação de carbonato de cálcio devido a carbonatação refinou a estrutura capilar, conseqüentemente favoreceu a absorção capilar.

Os corpos de prova que passaram por realcalinização química em hidróxido de potássio e carbonato de sódio apresentaram menores absorções capilares quando comparado com os corpos de prova que não passaram por tratamento. Essa diminuição da absorção pode ser devido a colmatação dos poros pela presença de gel álcali-sílica ou presença dos compostos KOH e Na₂CO₃.

Como foi observado, as armaduras apresentaram valores mais positivos de potencial de corrosão após a realcalinização química e eletroquímica dos concretos. Todos os tratamentos retiraram as armaduras da zona de corrosão e levaram até no mínimo a zona de incerteza.

Réus (2022) realizou a realcalinização química de concreto carbonatado com armaduras há 38 meses na zona de corrosão em solução de NaOH com concentração de 3,75 mol/L. Após realcalinização, ela observou potenciais de corrosão na zona de incerteza, porém correntes de corrosão consideradas desprezíveis, concluindo que a camada de repassivação possivelmente foi restaurada logo após o término da realcalinização química.

Araújo, Melo Neto e Helene (2017) realcalinizaram quimicamente concretos carbonatados utilizando solução de hidróxido de potássio com concentração de 2,5 mol/L. Eles observaram a passivação da armadura após três meses da moldagem dos corpos de prova. Após carbonatação e constatação da destruição da película passivadora, os concretos passaram por realcalinização, com ciclos de secagem e imersão em hidróxido de potássio por um período de 47 dias. A repassivação da armadura foi identificada após três meses do fim do tratamento, obtendo potenciais de corrosão superiores a -200 mV (ESC).

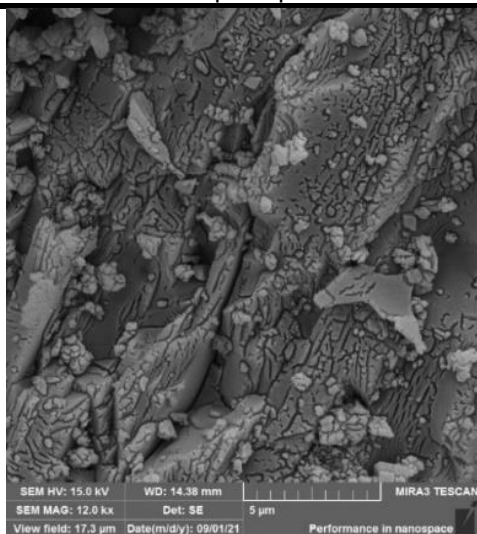
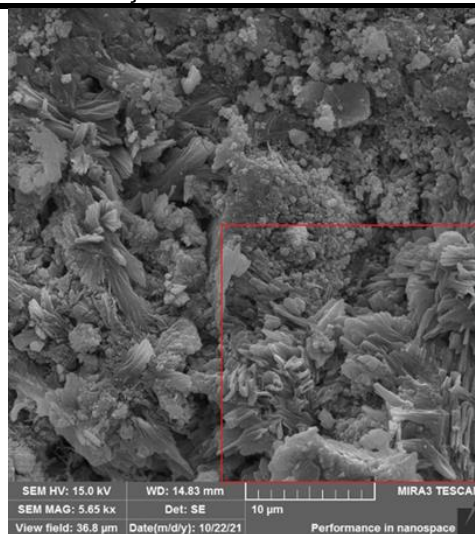
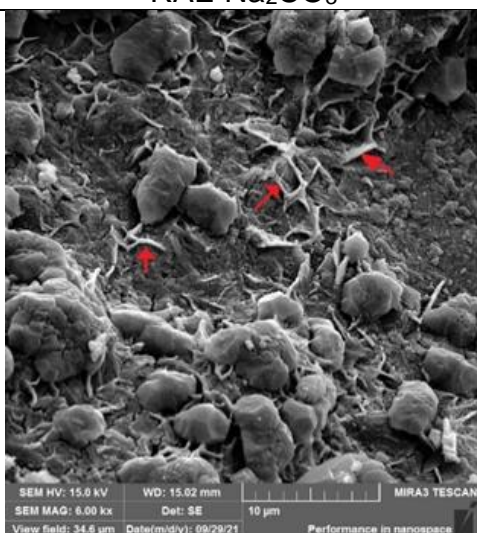
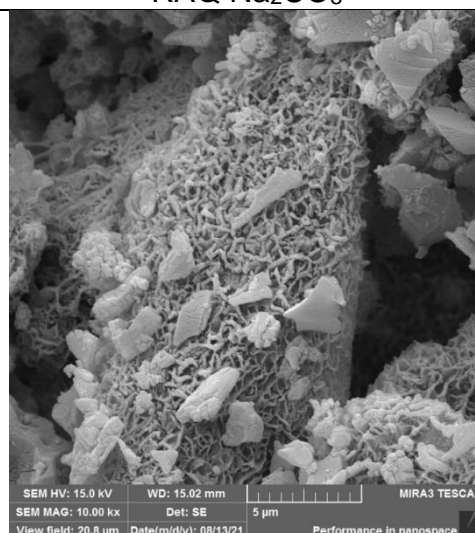
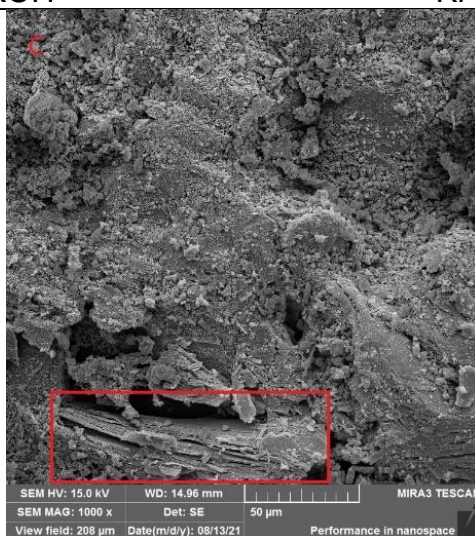
Ribeiro *et al.* (2013) realcalinizaram eletroquimicamente concretos carbonatados utilizando solução de 1 mol/L de Na_2CO_3 e densidade de corrente de 2 A/m². Após o fim do tratamento, eles perceberam que o potencial de corrosão das barras estava bastante negativo, consequência da polarização imposta durante o tratamento, porém após um mês do tratamento o potencial de corrosão apresentava valores próximos a -250 mV (ESC) e próximo a -200 mV (ESC) depois de dois meses, sendo que após seis meses, todas as barras apresentavam potencial de corrosão superiores a -200 mV (ESC), colocando-as na zona de passivação.

Araújo (2009) realcalinizou eletroquimicamente concretos carbonatados utilizando soluções de hidróxido de potássio (2,5 mol/L), carbonato de sódio (1 mol/L) e hidróxido de cálcio (saturada). Ela observou uma tendência de aumento do potencial de corrosão dos concretos tratados, sendo que o melhor resultado foi obtido para o hidróxido de cálcio, estes ficaram na zona de passivação. Os resultados para hidróxido de potássio e carbonato de sódio se mantiveram próximos ao limiar da zona de passivação com a zona de incerteza, resultado bastante similar ao obtido no presente trabalho. Além disso, ela confirmou por espectroscopia de impedância eletroquímica que após nove meses do tratamento, todas as barras se encontravam passivadas, mesmo com potencial de corrosão de algumas ainda na zona de incerteza.

Comparando os resultados de potencial de corrosão obtidos pelo presente trabalho, pode-se concluir que o tratamento foi eficiente, pois outros autores já obtiveram resultados semelhantes e confirmaram a repassivação da armadura com outros testes mais precisos, como corrente de corrosão e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Na Tabela 25 está apresentado o resumo das principais evidências de possível reação álcali-sílica encontradas por microscopia eletrônica. Percebe-se que o agregado reativo apresentou evidências para todos os tipos de ensaio e o agregado potencialmente inócuo apenas para o ensaio de realcalinização eletroquímica em hidróxido de potássio. O resumo das principais evidências de possível reação álcali-sílica observadas por microscopia ótica está apresentado na Tabela 26.

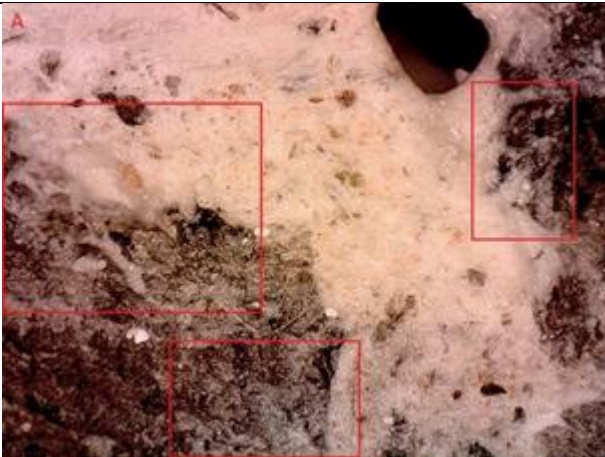
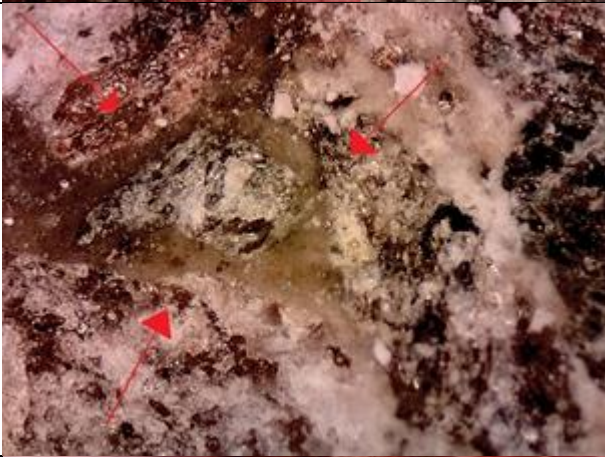

Tabela 25 – Resumo das principais evidências de possível reação álcali-silica encontradas em MEV.

Agregado potencialmente reativo.
RAE Na_2CO_3 Agregado potencialmente reativo.
RAQ Na_2CO_3 Agregado potencialmente inócuo.
RAE KOHAgregado potencialmente reativo
RAE KOH

Agregado potencialmente reativo - RAQ KOH

Fonte: o autor.

Tabela 26 - Resumo das principais evidências de possível reação álcali-sílica encontradas por microscopia ótica.

Evidência	Condição do concreto
	<p>Agregado potencialmente reativo. RAQ KOH.</p>
	<p>Agregado potencialmente reativo. RAE KOH.</p>
	<p>Agregado potencialmente inócuo. RAE KOH.</p>

Fonte: o autor.

Por microscopia ótica, as evidências foram encontradas apenas nos concretos tratados com solução de hidróxido de potássio, sendo mais intensas nos concretos com agregado potencialmente reativos. Uma das evidências foi encontrada no concreto com agregado potencialmente inócuo, sendo que este passou por realcalinização eletroquímica, isso pode ser explicado pela liberação de hidroxilas

devido a eletrólise da água no momento do tratamento, fazendo com que mesmo o agregado com moléculas de sílica mais organizadas sofresse despolimerização.

Com os resultados, é possível afirmarmos que há mais sinais de reação álcali-sílica em concretos tratados com solução de hidróxido de potássio e, portanto, essa solução se mostrou mais prejudicial ao concreto que a solução de Na_2CO_3 nesse aspecto, possivelmente por se tratar de um hidróxido, fornecendo mais íons hidroxilas.

5 CONCLUSÃO

Com o presente trabalho foi possível elucidar dúvidas em relação aos tratamentos de realcalinização química e eletroquímica e seus efeitos nas reações entre os álcalis e os agregados.

Quanto a eficiência dos tratamentos, foi possível verificar, por meio do ensaio de potencial de corrosão, que os tratamentos foram capazes de reduzir a probabilidade de corrosão das armaduras, tanto no tratamento químico quanto eletroquímico. Após a finalização dos tratamentos, os potenciais de corrosão apresentam valores parecidos para ambas as técnicas, porém o tratamento químico é significativamente mais lento, permitindo que a armadura fique mais tempo em situação de corrosão, além de ser um tratamento de aplicação mais difícil. Ficou evidente que o tratamento não recupera completamente o concreto, pois os ensaios de alcalinidade do concreto e de potencial de corrosão da armadura apresentam resultados significativamente melhores para os concretos não carbonatados. Em relação a eficiência das soluções na realcalinização, percebe-se, principalmente no tratamento químico, que o hidróxido de potássio é mais eficiente, conseguindo realcalinizar o concreto na metade do tempo do carbonato de sódio.

Foi possível verificar que os concretos que passaram por realcalinização, química e eletroquímica apresentaram mais evidências de reação álcali-sílica que os concretos não tratados, sendo que o tratamento eletroquímico apresentou mais sinais em relação ao tratamento químico, possivelmente devido a formação de hidroxilas devido a eletrólise da água na superfície da armadura, as quais atacam os agregados silicosos, dando assim, início as reações álcali sílica.

Em relação as soluções utilizadas, KOH (2,5 mol/L) e Na₂CO₃ (1 mol/L), foram encontrados mais sinais de reação álcali-sílica nos concretos tratados com solução de hidróxido de potássio, para ambos os tratamentos, possivelmente por se tratar de um hidróxido e por consequência fornecer mais íons hidroxilas para atacarem os agregados. O único concreto com agregado potencialmente inócuo que apresentou sinais evidentes de reação álcali-sílica, foi o tratado eletroquimicamente com hidróxido de potássio, evidenciando, dessa forma, que esse é possivelmente o tratamento mais agressivo aos agregados silicosos, pois foi capaz de gerar a despolimerização de um agregado com estrutura cristalina.

Com os resultados obtidos, ficou evidente que o tratamento de realcalinização influencia nas reações álcali-agregado e, portanto, esse efeito colateral não pode ser desconsiderado quando da decisão pela aplicação do tratamento. Também foi evidenciado a importância de analisar o tipo de tratamento, químico ou eletroquímico, e o tipo de solução, hidróxido de potássio ou carbonato de sódio.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseado nos resultados obtidos com este programa experimental e com as limitações deste, sugere-se como trabalhos futuros:

- Analisar qual solução de realcalinização, hidróxido de potássio ou carbonato de sódio, gera mais expansão devido à reação álcali-sílica, utilizando barras de argamassa e/ou concreto;
- Testar o comportamento dos concretos submetidos a outras soluções de realcalinização;
- Estudar a durabilidade dos tratamentos, químico e eletroquímico, com as diferentes soluções;
- Desenvolver um método de acelerar a reação álcali-sílica em concretos realcalinizados;
- Estudar se a densidade de corrente utilizada no tratamento de realcalinização eletroquímica interfere na intensidade da reação álcali-sílica.

REFERÊNCIAS

AL-KADHIMI, T. K. H.; OLDHAM D. J. BANFILL, P. F. G. The influence of electrochemical treatment on alkali-silica reaction in concrete. 199-205 P. **Paper presented at Controlling concrete degradation Proceedings of an International Seminar**, Dundee, United Kingdom. 1999.

AMÉRICO, P. O.; NEPOMUCENO, A. A. Cement content influence in rebar corrosion in carbonated mortars. **Materiales de Construcción**, v. 53, n. 271-272, p. 113-123. 2003.

ANDRADE, C.; ALONSO, C. e GONZALEZ, J. A, **Some Laboratory Experiments on the Inhibition Effect of Sodium Nitrite on Reinforcement Corrosion, Cement, Concrete and Aggregates**, n. 8, p. 110-116, 1986.

ANDRADE, C. **Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras**. Trad. De Antonio Carmona e Paulo Helene. São Paulo, Pini, 1992.

ANDRADE, C.; MERINO, P.; NÓVOA, X.R.; PÉREZ, M.C.; SOLER, L. Passivation of reinforcing steel in concrete. **Materials Science Forum**, vol. 192-194, 1995, p. 891-898.

ANDRADE, C.; ALONSO, C.; SARRÍA, J.; RÍO, O. Técnicas de reparación de estructuras dañadas por corrosión de armaduras. In: CONPAT 97 – IV Congresso Iberoamericano de Patologias das Construções e VI Congresso de Controle de Qualidade, 1997. Porto Alegre. **Anais [...]** Porto Alegre, vol. 1, p. 47-54.

ARAÚJO, F. W. C.; **Contribuição à Viabilização da Técnica de Realcalinização do Concreto Carbonatado Através da Absorção/Difusão de Soluções Alcalinas.**, 2004. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2004.

ARAUJO, F.W.C. **Estudo da repassivação da armadura em concretos carbonatados através da técnica de realcalinização química**, 2009. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Construção Civil e Urbana) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

ARAÚJO, F.; MELO NETO, A.; HELENE, P. Estudo da repassivação das armaduras em concretos carbonatados através da realcalinização química com solução de hidróxido de potássio. **Revista de Engenharia e Pesquisa Aplicada**, v. 3, p. 110–118, 2017..

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15577-1: agregados – reatividade álcali-agregado – parte 1: guia para avaliação da reatividade potencial e medidas preventivas para uso de agregados em concreto**. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15577-4: agregados – reatividade álcali-agregado – parte 4: determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado**. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5739 - Concreto - Ensaios de compressão de corpos-de-prova cilíndricos**. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9779 - Argamassa e concreto endurecidos — Determinação da absorção de água por capilaridade**. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16605 - Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica**. Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16372 - Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine)**. Rio de Janeiro, 2015.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard recommended practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions – E104. In: **Annual Book of ASTM Standards**. 2012. Philadelphia.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for half-cell potential of uncoated reinforcing steel in concrete – C876. In: **Annual Book of ASTM Standards**. 2015. Philadelphia.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Specification for Portland Cement – C150. In: **Annual Book of ASTM Standards**. 2021. Philadelphia.

BAKKER, R. F. M. Initiation period. In: SCHIESSL, P. (Ed.) **Corrosion of steel in concrete**. New York, RILEM : Chapman and Hall, p. 22-55. 1988.

BELLEZE, T; MALAVOLTA, M; QUARANTA, A; RUFINI, N; ROVENTI, G. Corrosion behaviour in concrete of three differently galvanized steel bars. **Cement & Concrete Composites**, v. 28, p. 246-255, 2006.

BENNETT, J.; SCHUE, T, J.; CLEAR, K., C.; LANKARD, D., L.; HARTT, W, H.; SWIAT, W., J. Electrochemical Chloride Removal and Protection of Concrete Bridge Components. Strategic Highway Research Programme, Document SHRP-S-657, **National Research Council**, Washington, D.C., 1993, p. 113-115.

BERTOLINI, L.; BOLZONI, F.; ELSENER, B.; PEDEFERRI, P.; ANDRADE, C. La realcalinización y la extracción electroquímica de los cloruros en las construcciones de hormigón armado. **Materiales de Construcción**, v. 46, n. 244, p. 45-55, octubre – noviembre - diciembre. 1996.

BERTOLINI, L.; ELSENER, B.; PEDEFERRI, P.; POLDER, R. B. **Corrosion of steel in concrete: prevention, diagnosis, repair**. Weinheim: WILEY-VCH, 2004. 392p.

BERTOLINI, L.; CARSANA, M; REDAELLI, E. Conservation of historical reinforced concrete structures damaged by carbonation induced corrosion by means of electrochemical realkalisation. **Journal of Cultural Heritage**, Milão, v. 9, p. 376-385, jan./ 2008.

BERTOS, M. F.; SIMONS, S. J. R.; HILLS, C. D.; CAREY, P. J. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 3, p. 193-205, 2004.

BOHDANOWICZ, W. Layer Zinc Anodes in Cathodic Protection of Steel Reinforcement. In: EUROCORR 99 – Corrosion of Reinforcement in Concrete – Corrosion Mechanisms and Corrosion Protection. 1999. Great Britain. **Anais [...]** Great Britain: p. 101-107.

BROOMFIELD, J. **Corrosion of Steel in Concrete Understanding, Investigation and Repair**. 2nd edition, Taylor & Francis p. 18-19, 2007.

CARVALHO, R. C.; FIGUEIREDO FILHO, J. R. de. **Cálculo e Detalhamento de Estruturas Usuais de Concreto Armado Segundo a NBR 6118:2014**. São Carlos: EDUFSCar, 2015.

CAZMIERCZAK, C. S.; HELENE, P. R. L. Estimativa e determinação da profundidade de carbonatação em estruturas de concreto. In: Seminário Qualidade e Durabilidade das Estruturas de Concreto. 1993. Porto Alegre. **Anais [...]** Porto Alegre, 1993.

CORNELL, R.M.; SCHWARTMAM, U. **The iron oxides: Structures Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 2nd Ed. Willy-VCH, Weinheim, Germany, 2003.

COUTO, T. A. **Reação Álcali-Agregado: Estudo do Fenômeno em Rochas Silicosas**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Goiás. Goiânia, 2008.

DIAMOND, S. **ASR: Another look at mechanisms**. In: International Conference on Alkali-Aggregate Reaction (ICAAR), 8th., 1989, Kyoto. Proceedings... Kyoto: Edited by K. Okada, S. Nishibayashi & M. Kawamura, 1989. p. 83-94.

EGGERS, M.; OLIVEIRA, P.S.F. Novas técnicas eletroquímicas de recuperação de estruturas de concreto: realcalinização e dessalinização (extração de cloretos). In: IV Congresso Iberoamericano de Patologia das Construções, 1997. Porto Alegre **Anais [...]**, Porto Alegre: p. 215-222.

ELSENER, B. **Corrosion Inhibitors for Steel in Concrete-a State of the Art Report**, EFC Publ. n35, IOM Communications, London, 2001.

ELSENER, B.; ZIMMERMAN, L.; BURCHLER, D.; BOHNI, H., Repair of Reinforced Concrete Structures by Electrochemical Techniques—Field Experience, **Corrosion of Reinforcement in Concrete—Monitoring, Prevention and Rehabilitation**, Papers from Eurocorr 97, Publication No. 25, eds. J. Mietz, B. Elsener, R. Polder (London, UK: IoM Communications,(8) p. 125-140, 1997.

FAJARDO, S; BASTIDAS, D.B; CRIADO, M; ROMERO, M; BASTIDAS, J.M. **Corrosion behavior for a new nickel stainless steel in saturated calcium hydroxide solution**. Construction and Building Materials. v. 25, p. 4190-4196, 2011.

FARIAS, M. M. Caracterização da reatividade de agregados dos Campos Gerais do estado do Paraná. 2019, 85 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2019.

FONTANA, M. G.; GREENE, N. D. **Corrosion Engineering**. Editora MC Graw Hill. 2 ed. Singapura. 1978

FOURNIER, B.; BÉRUBÉ, M.A. Alkali-aggregate reaction in concrete: a review of basic concepts and engineering implications. **Canadian Journal of Civil Engineering**, 27, p.167-191, 2000.

FREIRE, K.R.R. **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto**. 2005. Dissertação (Mestrado em estruturas), Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2005.

GARCIA-ALONSO, M.C; ESCUDERO, M.L; MIRANDA, J.M; VEGA, M.I; CAPILLA, F; CORREIA, M.J; SALTA, M; BENNANI, A; GONZALEZ, J.A. **Corrosion behavior of new stainless steels reinforcing bars embedded in concrete**. Cement and Concrete Research, v. 37, p.1463-1471, 2007.

GENTIL, V.; **Corrosão**, 3ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 1996

GONÇALVES, A.; ANDRADE, C.; CASTELLOTE, M. Procedimientos de reparación de armaduras. In: **Manual de rehabilitación de estructuras de hormigón: reparación, refuerzo y protección**. CYTED – XV-F. 2003, Cap. 7, p. 338-376.

GROCHOSKI, M.; HELENE, P. Sistemas de reparo para estruturas de concreto com corrosão de armaduras. São Paulo, Departamento de Engenharia de Construção Civil – PCC, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP, 2008. (**Boletim técnico da Escola Politécnica da USP. Departamento de Engenharia de Construção Civil**, BT/PCC/505).

HABOUBI, L. Extending the boundaries of concrete repair: an electrochemical approach to cost effective durability. **Fosroc Internacional** (ME), October, 2000.

HASPARYK, N. P. **Investigação dos Mecanismos da Reação Álcali- Agregado – Efeito da Cinza de Casca de Arroz e da Sílica Ativa**. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 1999.

HASPARYK, N. P. **Investigação de concretos afetados pela reação álcali-agregado e caracterização avançada do gel exsudado**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

HASPARYK, N. P.; KUPERMAN, S. C.; TORRES, J. R. Estudo de caso envolvendo ataque combinado da RAA e DEF em concreto de fundação de edificação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 54., 2012, Maceió. **Anais [...]** Maceió: IBRACON, 2012.

HELENE, P.R.L. **Manual para reparo, reforço e proteção de estruturas de concreto**. 2. Ed. São Paulo: Pini, 1992.

HELENE, P.R.L. **Corrosão em armaduras para concreto armado**. 4ª edição. São Paulo: Ed. PINI, 1999. 46p.

HOBBS, Don W. **Alkali-silica reaction in concrete**. Thomas Telford Publishing, 1988.

JAWED, Inam; SKALNY, Jan. Alkalies in cement: A review I. Forms of Alkalies and their effect on clinker formation. **Cement and Concrete Research**, v. 7, n. 6, p. 719-729, 1977.

LOPES, L. E. **Modelagem Mecânica e Numérica da Reação Álcali Agregado com Aplicação a Barragens de Concreto**. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004.

LOURENCO, Z; GODSON, I. Cathodic Prevention of Reinforced Concrete Structures, **Proceedings of Eurocorr 2005**, Lisboa, 2005.

MACIAS, A; ANDRADE, C. The behavior of galvanized steel in chloride-containing alkaline-solutions. The influence of the cation. **Corrosion Science**, v. 30, p. 393-407, 1990.

MAGEE, J.H; SCHNELL, R.E. Stainless Steel Rebar for concrete reinforcement: An Update and Selection Guide. **Advanced Materials & Processes**, v. 160, p. 1-13, 2002.

MEHTA, P.K; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. 3ª edição. São Paulo, Ed. IBRACON, 2008. 674p.

MIETZ, J. Electrochemical rehabilitation methods for reinforced concrete structures. **European Federation of Corrosion Publications**, n°. 24. 1st edition. England: Ed. IOM communications Ltd, 1998. 57p.

MILLER, J.B. The perception of the ASR problem with particular reference to electrochemical treatments of reinforced concrete. In: EUROCORR 97 – Corrosion of reinforcement in concrete – monitoring, prevention and rehabilitation, 1998. Trondheim, Norway, **Anais [...]**, 1998. p. 141-149.

MILLER J. B. **Electrochemical Chloride Extraction and Realkalization Part 1: Principles, durability, experience and post treatment**, Seminário OE, Lisboa, Outubro 2006.

MIZUMOTO, C. **Investigação da Reação Álcali-Agregado (RAA) em Testemunhos de Concreto e Agregados Constituintes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). - Universidade Estadual Paulista. São Paulo, 2009.

MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A.M.P.; FERREIRA, M.G.S. Corrosion behaviour of rebars in fly ash mortar exposed to carbon dioxide and chlorides. **Cement and Concrete Composites**, v. 24, n. 1, p. 45-53, 2002.

MUNHOZ, F. A. da C. **Efeito de adições ativas na mitigação das reações álcali-silica e álcali-silicato**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil e Urbana) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. Tradução: Ruy Alberto Cremonini. - 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2016. 888 p.

OLIVAN, I.O.; SCANDIUZZI, L; TAKI, S.T; FERREIRA, T.D; ALBAGALI, D.B.P. Aumento da durabilidade das estruturas de concreto em obras de saneamento usando vergalhão de aço galvanizado. In: 54o Congresso Brasileiro do Concreto, 2012. Maceió. **Anais** [...] Maceió: 2012, p. 1-13.

PAULETTI, C.; POSSAN, E.; DAL MOLIN, D. C. C. Carbonatação acelerada: estado da arte das pesquisas no Brasil. **Revista Ambiente Construído** - ANTAC, v. 7, n. 4, p. 7-20, out - dez. 2007.

PAGE, C.L.; YU, S.W. Potential effects of electrochemical desalination of concrete on alkali-silica reaction. **Magazine of Concrete Research**, v. 47. n°. 170, march, 1995, p. 23-32.

PAPADAKIS, V. G.; Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 2, p. 291-299, feb. 2000.

PECCHIO, M.; KIHARA, Y.; BATTAGIN, A. F.; ANDRADE, T. Produtos da reação álcali-silicato em concretos de edificações da região Metropolitana do Grande Recife/PE. In. **II SIMPÓSIO SOBRE REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO EM ESTRUTURAS DE CONCRETO**, 2006, Rio de Janeiro.

PEREIRA, E. **Investigação e monitoramento do ataque por sulfatos de origem interna em concretos nas primeiras idades**. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

PEREIRA, E. **Efeito da reação álcali-agregado (RAA) associada ao ataque interno por sulfato (ISA) na absorção e porosidade de compósito de matriz cimentícia**. 2018, 207 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2018.

POLDER R. Cathodic Prevention of Reinforced Concrete Structures, **Final Report Cost 521**, p. 56, Luxembourg, 2002.

POOLE, A.B. Introduction to alkali-aggregate reaction in concrete. In: **SWAMY, R. N. The Alkali-Silica Reaction in Concrete**. Glasgow/London: Blackie / New York: Van Nostrand Reinhold, 1992, p.1-29.

POURSAEE, A.; HANSSON, C.M. Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution. **Cement and Concrete Research**, vol. 37, 2007, p. 1127–1133.

PREZZI, M.; MONTEIRO, P. J. M.; SPOSITO, G. The alkali-silica reaction, Part I: use of the double-layer theory to explain the behavior of reaction-product gels. **ACI Materials Journal**. v. 94, n. 1, p. 10-17, 1997.

RIBEIRO, D. V.; SALES, A.; SOUSA, C. A. C.; ALMEIDA, F. C. R. A.; CUNHA, M. P. T.; LOURENÇO M. Z.; HELENE, P. **Corrosão em Estruturas de Concreto Armado - Teoria, Controle e Métodos de Análise**. Editora Campos, 2014

RIBEIRO, P. H. L. C. **Recalibração eletroquímica de estruturas de concreto armado carbonatadas inseridas no meio urbano: influência de características da**

estrutura no comportamento do tratamento. 2009. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

RIBEIRO, P. H. L. C.; MEIRA, G. R.; FERREIRA, P. R. R.; PERAZZO, N. Electrochemical realkalisation of carbonated concretes-influence of material characteristics and thickness of concrete reinforcement cover. **Construction and Building Materials**, v. 40, p. 280–290, 2013.

ROY, S. K.; POH, K. B.; NORTHWOOD, D. O. Durability of concrete – accelerated carbonation and weathering studies. **Building and Environment**, v. 34, n. 5, p. 597-606, sept. 1999.

SIMS, I; POOLE, A. **Alkali-aggregate reaction in concrete: A Word Review.** 1. Ed. London: CRC Press, 2017. 804 p.

TAYLOR, H.F.W. **Cement chemistry.** Ed. London: Thomas Telford. 1997. 459p.

TETTAMANTTI, M.; ROSSINI, A.; CHEAITANI, A. Cathodic Prevention And Cathodic Protection Of New And Existing Concrete Elements At The Sydney Opera House, **Materials Performance**, v. 9, p. 21-25, (1997).

THOMAS, M.D.A., FOURNIER, B., FOLLIARD, K.J. **Alkali-Aggregate Reactivity (AAR) Facts Book.** Washington: Federal Highway Administration, 211 p. 2013.

VALDUGA, L. **Reação alcali-agregado: mapeamento de agregados reativos do Estado de São Paulo.** 2002. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Campinas, 2002.

VIEIRA, S.R.S.S.; PECCHIO, M.; ABREU, J.V.; FERREIRA, M.C.N.F. Avaliação de diferentes cimentos como inibidores da reação álcali-agregado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO, 40., 1996, São Paulo. **Anais** [...] São Paulo, 1996. p. 579-590.

WANG, H.; GILLOTT, J. E. Mechanism of alkali-silica reaction and the significance of calcium hydroxide. **Cement and Concrete Research.** v. 21, n. 4, p. 647-654, 1991.