



LABORATÓRIO NACIONAL
DE ENGENHARIA CIVIL

DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
Núcleo de Materiais Metálicos

Proc. 0204/11/16167
Proc. 0204/14/15802

PROJECTO SCORBA

Desenvolvimento de um sensor de resistividade para monitorização da corrosão no betão armado

Projecto co-financiado pela FCT e pelo Programa Operacional
Ciência e Inovação 2010 (POCI 2010), participado
pelo fundo comunitário europeu FEDER

Lisboa • Dezembro de 2007

I&D MATERIAIS

RELATÓRIO 275/2007 – NMM

Projecto SCORBA
Desenvolvimento de novos sensores para monitorização da corrosão em
estruturas de betão armado e pré-esforçado.
Medição da resistividade

SCORBA Project
Development of new sensors for corrosion monitoring in reinforced
concrete structures.
Measurement of resistivity

Project SCORBA
Développement de nouvelles sondes pour surveillance de la corrosion dans des
structures de béton armé.
Mesure de la résistivité

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR



Programa Operacional Ciência e Inovação 2010

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, INOVAÇÃO E ENSINO SUPERIOR

Relatório de actividades desenvolvidas no âmbito do:

Projecto SCORBA

Novos Sistemas de monitorização da corrosão em estruturas de betão armado e
pós-esforçado

POCI/ECM/55692/2004

Projecto co-financiado pela FCT e pelo
Programa Operacional Ciência e Inovação 2010 (POCI 2010),
comparticipado pelo fundo comunitário europeu FEDER



União Europeia – Fundos Estruturais



Governo da República Portuguesa

INDICE DO TEXTO

1. Introdução	1
2. Monitorização da corrosão no betão armado por medidas de resistência eléctrica	3
2.1. Influência da temperatura na resistividade do betão	9
2.2. Sensores de resistência eléctrica para embeber no betão	11
3. Parte experimental	12
3.1. Detalhes experimentais	13
3.1.1. Preparação dos sensores	13
3.1.2. Metodologia experimental	16
3.1.3. Equipamento	21
3.2. Resultados	22
3.2.1. Estudos em solução	22
3.2.2. Estudos em argamassa carbonatada	28
4. Conclusões	36
5. Bibliografia	36

1. Introdução

No presente relatório, após um breve resumo sobre a utilização de medidas de resistência eléctrica na monitorização da corrosão das armaduras no betão armado, descreve-se a actividade experimental desenvolvida, no período compreendido entre 1 de Junho de 2005 e 31 de Dezembro de 2006, no âmbito do projecto POCI/ECM/55692/2004 – Novos sistemas de monitorização da corrosão em estruturas de betão armado e pós-esforçado – SCORBA inserido no estudo “Monitorização da corrosão das armaduras nas estruturas de betão armado” do Plano de Investigação Programa do LNEC 2004-2008. (Procs. 0204/14/15802 e 0204/11/16167).

De acordo com a programação e calendarização constantes na proposta aprovada do projecto, entre 1 de Junho de 2005 e 31 de Dezembro de 2006 deveria encontrar-se a decorrer a 1ª *Task*, denominada “*Projecto e construção de sensores adequados para a medida de parâmetros relevantes para a durabilidade*”. Previa-se que, partindo de sensores de potencial de corrosão, velocidade de corrosão e resistividade já desenvolvidos no grupo de trabalho envolvido neste projecto para aplicação em estruturas durante a fase de construção, se projectassem novos sensores adequados para a aplicação em estruturas existentes, a fim de possibilitar a avaliação de diferentes metodologias de reparação. Encontrava-se também previsto avaliar e otimizar o desempenho dos novos sensores em laboratório, em condições de exposição aceleradas que simulassem condições de exposição reais.

Assim, no período a que respeita o presente relatório, realizaram-se as seguintes actividades no âmbito do projecto:

1. Projectaram-se e construíram-se novos sensores de resistividade com elementos sensores de dimensões inferiores aos utilizados para aplicação em estruturas novas, constituídos por pequenos eléctrodos de grafite embebidos em argamassa de elevada relação água/cimento. Estudaram-se duas soluções distintas: uma em que os eléctrodos eram constituídos por varões de grafite e uma em que os eléctrodos eram constituídos por grafite em pó, a qual era introduzida directamente em pequenos orifícios criados na argamassa.

2. Estudou-se o comportamento dos sensores construídos simulando vários tipos de condições de exposição real nomeadamente: efeito do pH (argamassa alcalina e carbonatada), teor em oxigénio e temperatura.
3. Nas situações anteriormente referidas analisou-se a possibilidade de obter valores de resistividade da argamassa por medição da resistência eléctrica em corrente ac para um único valor de frequência. Para o efeito compararam-se os resultados de medidas de resistência eléctrica por espectroscopia de impedância electroquímica, com um varrimento de frequências de 10^{-2} a 10^5 Hz, com medidas de resistência eléctrica obtidas a 1000 Hz.
4. A partir de medidas independentes de resistividade de soluções simulativas calibraram-se os sensores com eléctrodos de barra de grafite para a obtenção de valores de resistividade a partir de valores de resistência eléctrica nas várias condições estudadas.

A actividade experimental foi realizada no Núcleo de Materiais Metálicos do Departamento de Materiais, pelo Dr. João Tiago Isidoro Varandas dos Santos, no âmbito do estágio profissionalizante para a obtenção da licenciatura em Química Tecnológica pela Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. O estágio teve como orientadora, por parte do LNEC, a Investigadora Auxiliar Elsa Vaz Pereira e, por parte da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, a Professora Inês Fonseca.

2. Monitorização da corrosão no betão armado por medidas de resistência eléctrica

A monitorização da corrosão pode realizar-se de diferentes formas, de natureza destrutiva ou não, utilizando metodologias com diferentes graus de complexidade e custo, da aplicação das quais se poderá obter informação mais ou menos pormenorizada sobre a progressão e cinética dos fenómenos de degradação.

A identificação e quantificação da degradação numa estrutura iniciam-se, naturalmente, pela observação visual pormenorizada acompanhada do levantamento de elementos referentes ao seu historial (tipo de estrutura, elementos prescritos no projecto, ano de execução, materiais utilizados, anteriores intervenções, etc.). Devem ainda recolher-se elementos relativos ao tipo de ambiente em que a estrutura se insere e identificarem-se possíveis zonas de microambientes ou microclimas.

Com base nestas informações preliminares, estabelece-se um plano de amostragem em locais característicos da estrutura que sejam representativos de algum aspecto, por exemplo, que caracterizem as situações de maior risco de contaminação ou os elementos estruturais de maior relevância estrutural. Sob as amostras realizam-se, em geral, ensaios de caracterização do betão cujos resultados se cruzam com os requisitos do projecto e avalia-se da adequabilidade do tipo de betão utilizado para o ambiente de exposição. Determina-se a profundidade de carbonatação com indicadores de pH e/ou o teor de cloretos a diferentes profundidades. Face aos resultados obtidos, nalgumas zonas, poderá remover-se o betão de recobrimento e efectuar observação directa das armaduras.

Os métodos destrutivos estão naturalmente limitados à amostragem realizada pelo que podem não fornecer uma ideia do conjunto, o que é particularmente importante numa estrutura com grandes heterogeneidades tanto em termos de material como de ambiente de exposição. Por outro lado, em situações em que se pretenda avaliar a evolução da corrosão com o tempo, como por exemplo, na sequência de alguma intervenção de reparação, não permitem obter resultados com grande detalhe ou poderá mesmo não ser recomendável a sua utilização devido à necessidade de retirar uma grande quantidade de amostras, o que poderá ser incompatível com a reparação efectuada.

Dentro deste contexto têm vindo a ser desenvolvidos métodos não destrutivos, os quais se pretende que forneçam, de forma rápida, informação sobre toda a estrutura. Idealmente, este tipo de método deveria detectar o estado de corrosão do aço no interior do betão, as principais causas de corrosão e a evolução dos fenómenos de corrosão no tempo.

O desenvolvimento de métodos electroquímicos não destrutivos para avaliação da corrosão em estruturas de betão armado iniciou-se nos anos setenta com a medição do potencial de corrosão [1]. Seguiu-se, no início dos anos noventa e, sobretudo na última década, a medição da velocidade de corrosão [2], da resistividade [3], da corrente galvânica [4], da corrente limite de redução de oxigénio [5] e do teor de cloretos [6, 7].

Embora a utilização de alguns dos métodos não destrutivos em laboratório se encontre numa fase mais avançada, a sua utilização em estruturas ainda se encontra numa fase embrionária.

Para aplicação destes métodos as medidas são efectuadas recorrendo a sondas externas, colocadas sobre a superfície do betão, ou a sensores embebidos no betão. A utilização de sensores externos permite efectuar medidas em toda a superfície exterior do betão. Exige, no entanto, intervenção de um operador e, nalgumas zonas, necessita de montagem de meios de acesso, o que, se se pretender avaliar o comportamento ao longo do tempo, poderá ser dispendioso. Em estruturas pintadas e em zonas de betão submerso ou enterrado, a utilização de sensores externos exige que se retire o revestimento e se exponha o betão para efectuar as medidas o que poderá influenciar os resultados. Betões muito resistivos ou com elevadas espessuras de recobrimento também poderão limitar a utilização deste tipo de métodos.

A utilização de sensores embebidos no betão apresenta a desvantagem de fornecer uma amostragem mais limitada e de necessitar que os sensores sejam instalados durante a construção ou na sequência de trabalhos de reparação. Permitem, no entanto, recorrer a sistemas de aquisição automática de dados os quais possibilitam a recolha de informação pormenorizada durante grandes períodos de tempo sem aceder à estrutura. Permitem ainda recolher informação relativamente a zonas de difícil acesso numa estrutura, zonas pintadas, enterradas, submersas, betões resistivos, com elevadas espessuras de recobrimento, etc.

As primeiras aplicações de sensores embebidos em estruturas de betão armado verificaram-se no final dos anos setenta com a introdução de eléctrodos de referência para controlo do

potencial de corrosão em protecção catódica [8]. Seguiu-se, no início dos anos noventa, um sensor baseado na medição da corrente galvânica em macrocélulas proposto por Schiessl e Raupach [4]. No final dos anos noventa foram propostos sensores para medição da resistividade do betão Schiessl [9], velocidade de corrosão e corrente limite de redução de oxigénio [10] e teor de cloretos [11]. Os trabalhos publicados sobre o desempenho deste tipo de sensores restringem-se quase exclusivamente a experiências laboratoriais, não existindo dados que comprovem a sua fiabilidade em aplicações *in situ*. Desconhece-se, por exemplo, como interpretar as expectáveis variações ocorridas nestes parâmetros com as variações climáticas a que as estruturas se podem encontrar sujeitas.

A eficácia da utilização de sensores embebidos depende da selecção das zonas a monitorizar e do tipo de parâmetros que devem ser medidos face às situações ambientais em que as estruturas se encontram sujeitas.

Relativamente à selecção das zonas a monitorizar estas deverão ser representativas dos vários tipos de exposição, devendo sempre seleccionar-se as zonas de maior probabilidade de corrosão, devida quer ao ambiente de exposição (zonas de maré e salpicos em estruturas marítimas, zonas de maior condensação ou de estagnação, onde exista maior probabilidade de acumulação dos agentes iniciadores ou de propagação da corrosão) quer a aspectos específicos do projecto estrutural ou de práticas construtivas (juntas de betonagem e de dilatação, zonas de elevada densidade de armaduras, zonas de canto, etc.).

Relativamente à selecção do tipo de parâmetro a medir, esta encontra-se, actualmente, ainda limitada ao desenvolvimento de sensores adequados à medição e à fiabilidade, a longo prazo, destes mesmos sensores. Um dos parâmetros habitualmente seleccionados é a resistividade do betão. A resistividade é uma propriedade intrínseca dependente da capacidade do betão para transportar carga eléctrica, a qual, por sua vez, depende da natureza da estrutura porosa, da distribuição de água, da concentração iónica na solução intersticial e da temperatura. Compreende-se, pois que esta característica seja utilizada no sentido de fornecer informação relevante sob o ponto de vista da durabilidade do betão em diferentes ambientes de exposição.

Existem diferentes estudos que procuram relacionar a resistividade com o desempenho do betão tanto no período de iniciação [12-15] como de propagação da corrosão [13, 16, 17]. Na

tabela 1 apresenta-se a relação semi-quantitativa entre a resistividade do betão e a velocidade de corrosão encontrada em estruturas de betão armado danificadas por corrosão [18].

Tabela 1 - Gamas de valores de resistividade medida *in situ* e sua relação com a velocidade de corrosão [18].

<i>Resistividade (kΩ cm)</i>	<i>Velocidade de corrosão</i>
>100-200	Corrosão desprezável. Betão demasiado seco
50-100	Velocidade de corrosão baixa
10-50	Corrosão moderada a elevada quando o aço está activo
<10	A resistividade não é o parâmetro que controla a velocidade de corrosão

Com base em medidas em laboratório e em campo tem sido encontrada uma relação aproximada entre a densidade de corrente de corrosão das armaduras e a resistividade do betão de recobrimento [17, 19, 20]:

$$i_{corr} \rho \cong 10^4 \quad (1)$$

onde i_{corr} representa a densidade de corrente de corrosão em $\mu\text{A cm}^{-2}$ e ρ a resistividade em $\Omega \text{ cm}$.

Embora se verifique grande dispersão nos resultados, o que evidencia a existência de outros factores que determinam a velocidade de corrosão, esta expressão tem sido utilizada na modelação do período de propagação da corrosão [20].

Na tabela 2 apresentam-se as gamas de valores de resistividade para vários tipos de betão em diferentes condições de exposição.

Tabela 2 - Valores de referência (referenciados a 20°C) para a resistividade de betões, obtidos em estruturas com idades superiores a 10 anos. Os valores apresentados entre [] indicam condicionamentos equivalentes em laboratório [21].

Tipo de exposição	$\rho (\Omega m)$	
	Betão com cimento Portland normal	Betão com sílica de fumo (>5%), com cimento com escórias de alto forno (>65% de escórias) ou com cinzas volantes (>25%)
Muito molhado, zona de rebentação [câmara saturada]	50-200	300-1000
Exterior exposto à acção das chuvas	100-400	500-2000
Exterior, protegido, revestido [20°C, 80%HR], não carbonatado	200-500	1000-4000
Exterior, protegido, revestido [20°C, 80%HR], carbonatado	1000 e superior	2000-6000 e superior
Interior, carbonatado [20°C, 50%HR]	3000 e superior	4000-10 000 e superior

A utilização de medidas de resistência eléctrica na avaliação de propriedades de materiais cimentícios data dos anos 30. Os primeiros estudos realizaram-se em pastas de cimento Portland a valores fixos de frequência [15]. Os trabalhos então desenvolvidos eram, naturalmente, limitados e só com o desenvolvimento, mais recente, dos analisadores de resposta em frequência se verificou um novo impulso na utilização deste tipo de medida.

A partir da última década a resposta em frequência tem despertado um interesse renovado, sendo estudado o comportamento dieléctrico na gama de frequências compreendida entre 20 kHz e 100 MHz, principalmente, com o objectivo de se obter informação relativamente às propriedades de transporte iónico e gasoso dos materiais cimentícios [22-28].

A resposta eléctrica dos materiais cimentícios a uma diferença de potencial sinusoidal de pequena amplitude pode ser representada, em termos gerais, por uma combinação de uma resistência em paralelo com um condensador. Mais recentemente, com o desenvolvimento de *software* de análise de dados, e atendendo a que, na representação de Nyquist dos espectros de

impedância, o centro do semicírculo correspondente a estes dois elementos se encontra abaixo do eixo real, é mais usual a utilização de um elemento de fase constante (CPE) em paralelo com uma resistência (figura 1) [15, 24, 29].

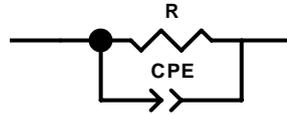


Figura 1 – Circuito equivalente para descrever a resposta em frequência de materiais cimentícios [15, 24, 29].

A partir do valor da resistência, R , e da capacidade do elemento CPE, C_{CPE} , facilmente obtidos pela realização de um espectro de impedância, é possível determinar a resistividade, ρ , e uma constante dielétrica aparente, ϵ_a . Para medidas em amostras prismáticas:

$$\rho = \frac{RA}{d} \quad (2)$$

onde, A representa a área de cada um dos eléctrodos colocados em duas fases opostas, e d a distância entre eléctrodos. ϵ_a é dada por:

$$\epsilon_a = \frac{C_{CPE}d}{\epsilon_0 A} \quad (3)$$

sendo $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$.

A realização de espectros de impedância electroquímica pela complexidade da sua interpretação e pelo custo dos equipamentos necessários tem-se limitado a estudos de natureza mais fundamental. De facto é bastante mais comum a realização de medidas em corrente alternada a uma frequência constante (geralmente entre 50 e 1000 Hz).

Embora só após a realização de medidas de resposta em frequência é que se possa decidir quais são as gamas de frequência mais adequadas para a medida da resistência eléctrica, a gama de valores atrás apresentada é a que é geralmente utilizada.

O método mais comum para medidas em campo consiste na utilização de um sonda externa constituída por quatro eléctrodos igualmente espaçados (sonda de Wenner – figura 2 – [30]). A resistência é calculada a partir do quociente entre a variação de potencial medida entre os dois eléctrodos mais interiores após aplicação de uma corrente AC entre os dois eléctrodos mais exteriores. A resistividade é dada por:

$$\rho = 2\pi aR \quad (4)$$

onde a representa a distância entre eléctrodos.

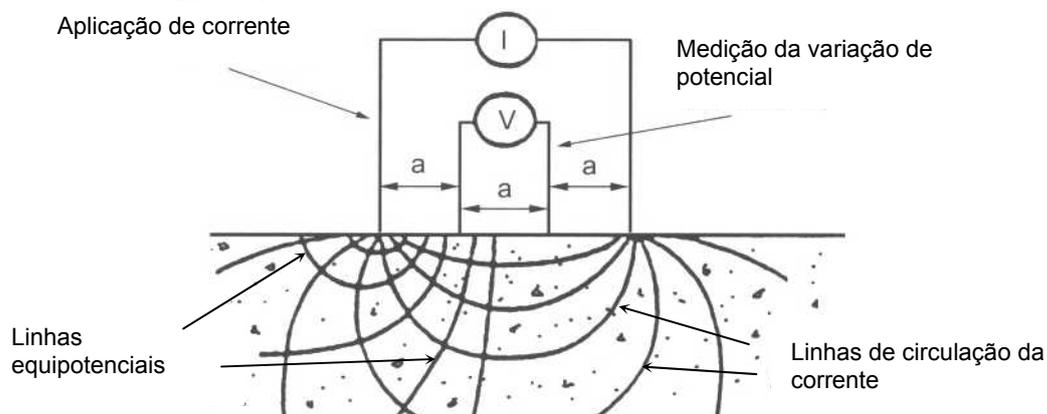


Figura 2 - Sonda de Wenner para medição da resistividade do betão.

2.1. Influência da temperatura na resistividade do betão

A resistividade do betão a uma dada temperatura pode ser expressa pela lei de Hinrichson - Rasch, aplicável à maioria dos materiais refractários [31]:

$$\log_e \rho = (a/T) + b \quad (5)$$

onde a e b são constantes e T representa a temperatura em graus Kelvin. Se ρ_1 e ρ_2 representarem as resistividades do betão às temperaturas T_1 e T_2 , respectivamente, então:

$$\log_e \rho_1 = (a/T_1) + b \quad (6)$$

$$\log_e \rho_2 = (a/T_2) + b \quad (7)$$

subtraindo:

$$\log_e (\rho_1 / \rho_2) = a \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (8)$$

ou

$$\rho_1 = \rho_2 e^{a \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad (9)$$

A constante a depende do grau de saturação do betão, diminuindo significativamente quando o grau de saturação aumenta [32]. Segundo Raupach [32], para betões que não se encontrem nem totalmente saturados nem totalmente secos, poderá considerar-se um valor médio de 3000 K. Para 20 % de saturação a assume um valor de cerca de 4500 K, para 80 % de 2500 K e de cerca de 2000 K para betões totalmente saturados. Em solução intersticial assume valores da ordem de 1750 K.

Outros valores têm vindo a ser propostos na bibliografia em condições de saturação não especificadas: Whittington *et al.* [33] propuseram o valor de 2130 K, Hope e Ip [34] o valor de 2890 K. Elkey e Sellevold [35] propuseram para betões o valor 2900 K e para pastas o valor 2200 K. Reza *et al.* [36] obtiveram para argamassa um valor para a de 2442 e para b de 0.097.

Schiessl e Weydert [37], por sua vez, obtiveram valores de a entre 3000 e 3500 K para betões expostos a ciclos de molhagem e secagem e entre 4000 e 5000 K para os mesmos betões quando carbonatados.

2.2. Sensores de resistência eléctrica para embeber no betão

Schiessl e Weydert desenvolveram um sensor para medição de resistividade, adequado para embeber em betão, especialmente desenvolvido para a avaliação *in situ* do desempenho de revestimentos do tipo pintura [9, 37]. Este sensor é constituído por vários anéis de aço inoxidável com 2.5 mm de espessura, isolados entre si por anéis de um material plástico (figura 3). Efectuam-se medidas de resistência eléctrica entre cada par adjacente de eléctrodos, em corrente AC, a uma frequência de 108 Hz e a uma voltagem máxima de 1 V. Os valores de resistência eléctrica são posteriormente transformados em resistividade usando uma constante de calibração determinada em soluções aquosas de condutividade conhecida.

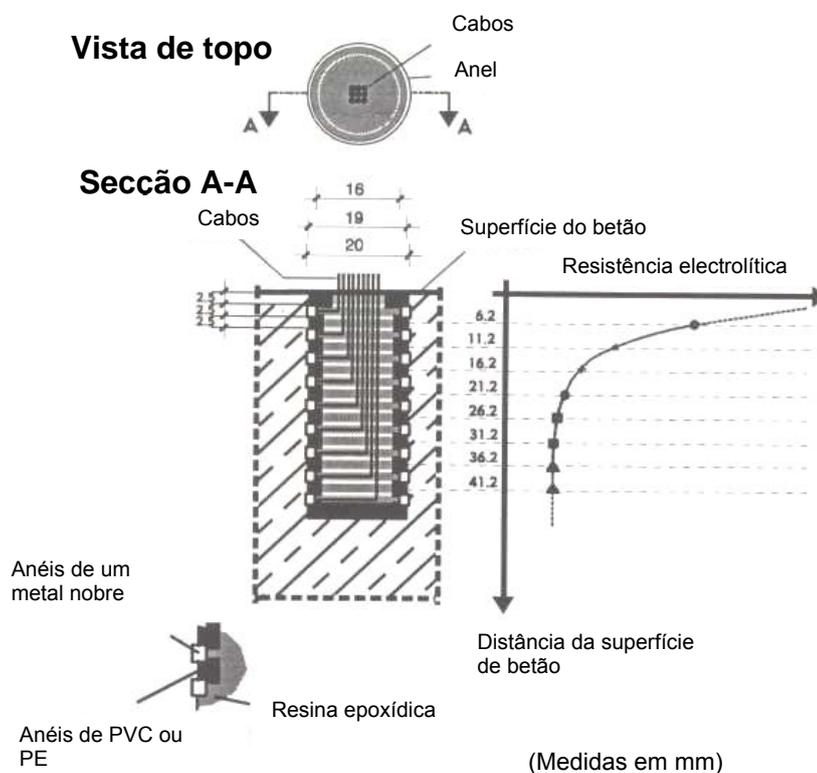


Figura 3 - Representação esquemática do sensor embebido desenvolvido por Schiessl e Weydert para medição da resistência eléctrica [9, 37].

Uma vez que se verifica um aumento acentuado da resistividade com a carbonatação do betão, o sensor desenvolvido por Schiessl e Weydert poderá também ser utilizado na avaliação da evolução da profundidade de carbonatação. Desconhece-se ainda, contudo, se *in situ* a

influência da temperatura e do grau de saturação do betão no valor da resistência eléctrica bem como a contaminação do betão com iões que aumentem a condutividade do meio permitem identificar claramente a ocorrência de carbonatação.

Em estruturas novas, durante a fase de construção, este tipo de sensor poderá ficar embebido no betão fresco, garantindo-se assim o contacto electrolítico. Em estruturas já existentes o contacto electrolítico entre o sensor e o betão é muito mais difícil de estabelecer de um forma não intrusiva. Neste tipo de estruturas os sensores são colocados em orifícios estabelecendo-se o contacto electrolítico por pressão dos elementos sensores contra o betão original ou utilizando materiais [9].

3. Parte experimental

O trabalho experimental teve como principal objectivo o desenvolvimento de novos sensores de medida da resistividade do betão adequados para a aplicação em estruturas existentes.

Partindo de sensores já desenvolvidos no Núcleo de Materiais Metálicos do LNEC, I. P. para aplicação em estruturas durante a fase de construção, projectaram-se, construíram-se e avaliaram-se novos sensores destinados à avaliação da aplicação de revestimentos e outros produtos de reparação no controlo da corrosão em estruturas de betão armado, especialmente adequados para a aplicação em estruturas existentes. Os estudos foram efectuados em laboratório em condições de exposição aceleradas que simulam condições de exposição reais.

Construíram-se diversos sensores com elementos sensores de dimensões inferiores às dos sensores utilizados para aplicação em estruturas novas, constituídos por pequenos eléctrodos de grafite embebidos em argamassa de elevada relação água/cimento. Estudaram-se duas soluções distintas: uma em que os eléctrodos eram constituídos por varões de grafite e uma em que os eléctrodos eram constituídos por grafite em pó, a qual era introduzida directamente em pequenos orifícios criados na argamassa.

Estudou-se o comportamento dos sensores construídos simulando vários tipos de condições de exposição real nomeadamente: efeito do pH (argamassa alcalina e carbonatada), teor em oxigénio e temperatura.

Nas situações anteriormente referidas analisou-se a possibilidade de obter valores de resistividade da argamassa por medição da resistência eléctrica em corrente ac para um único valor de frequência. Para o efeito compararam-se os resultados de medidas de resistência eléctrica por espectroscopia de impedância electroquímica, com um varrimento de frequências de 10^{-2} a 10^5 Hz, com medidas de resistência eléctrica obtidas a 1000 Hz.

A partir de medidas independentes de resistividade de soluções simulativas calibraram-se os sensores com eléctrodos de barra de grafite para a obtenção de valores de resistividade a partir de valores de resistência eléctrica nas várias condições estudadas. Determinaram-se também os parâmetros necessários à compensação das variações de temperatura espectáveis em ambiente de exposição natural (Eq. 5).

3.1. Detalhes experimentais

3.1.1. Preparação dos sensores

Sensores com eléctrodos de grafite “em varão”

Construíram-se vários sensores constituídos por dois eléctrodos cilíndricos de grafite, com 5 mm de diâmetro e 15 mm de comprimento e com uma distância média entre eléctrodos de 12,27 mm (figura 4).



Figura 4 – Sensor de resistência eléctrica com eléctrodos de grafite “em varão”.

Para construção dos sensores foi desenhado um molde destinado a garantir reprodutibilidade nas dimensões. O molde foi desenhado de forma a posicionar os eléctrodos em posições definidas e a permitir a aplicação de uma resina destinada à protecção dos contactos eléctricos (figura 5).

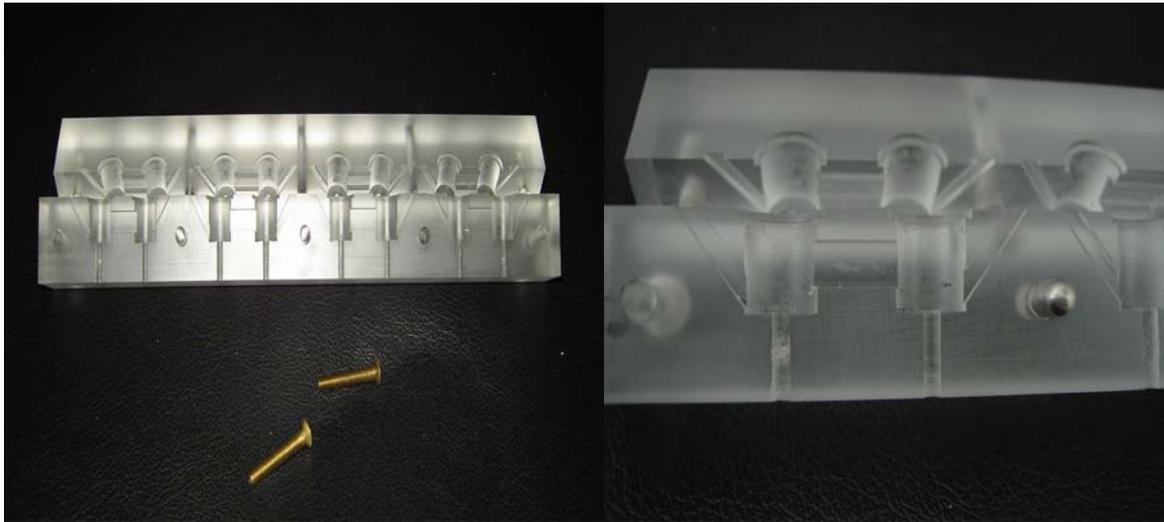


Figura 5 - Molde para construção dos sensores de resistividade.

Utilizou-se resina epóxida (EpoFix Kit: Epofix resin (Bisphenol – A – (epichlorhydrine)) + Epofix Hardener (Triethylenetetramine) (code: EPOFI; Cat. No: 40200029; Batch no: 4303-8394) na proporção de 15 ml de resina para 2 ml de endurecedor (instruções do fabricante). Respeitou-se um período de 24 horas antes do desmolde para endurecimento da resina. A limpeza dos sensores após remoção do molde foi feita com acetona (José M. Vaz Pereira; S. A. Lote P050014; COD 10641).

Na Figura 6 apresenta-se um aspecto da construção dos sensores na fase anterior à desmoldagem.

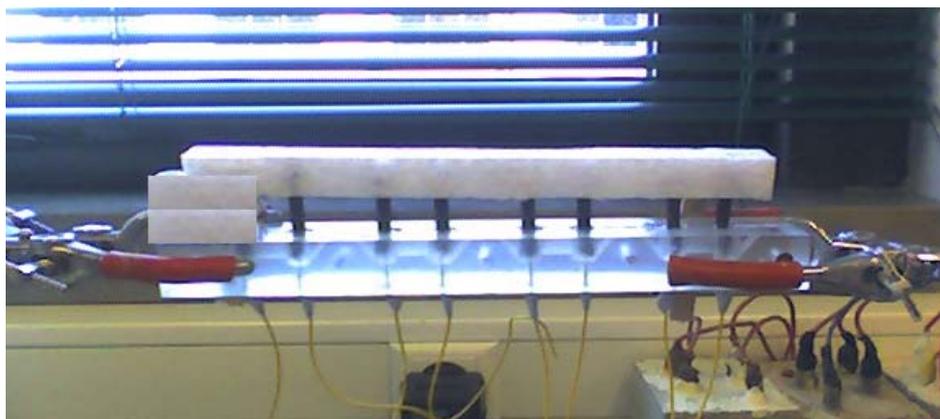


Figura 6 - Preparação dos sensores com eléctrodos de grafite em varão.

Sensores com eléctrodos “em pó”

Prepararam-se cilindros de argamassa com uma proporção em volume de 5 partes de areia (areia normalizada NPEN 196-1; fracção V; 0,160 mm - 0,080 mm) para 1 de cimento (cimento *Portland* tipo I) e 3 partes de água. Para os moldes, foram utilizados tubos de PVC com 36,67 mm de diâmetro interno e 50 mm de altura.

Nestes cilindros criaram-se dois orifícios com 5 mm de diâmetro e 3 cm de comprimento distanciados 15 mm. Estes orifícios foram criados ou directamente, recorrendo a um engenho rotativo, ou colocando na argamassa ainda fresca dois tubos de vidro que foram retirados após a argamassa adquirir alguma consistência.

Independentemente do método usado, encheram-se os orifícios com grafite, prensando-a até atingir 1,5 cm de altura, colocou-se no topo da grafite uma borracha esponjosa impermeável, de forma circular com $\sim 6/7$ mm de diâmetro e 5 mm de altura. Para se conseguir contacto com a grafite, utilizou-se arame de aço inox com 0,45 mm de diâmetro e 2,5 cm de altura onde, numa das pontas, se soldou fio de cobre com 1 mm de diâmetro. A outra extremidade perfurou a borracha isoladora e entrou em contacto com a grafite, ficando cerca de 5 mm de aço inox acima da borracha isoladora.

O espaço restante entre a borracha isolante e o topo do provete foi preenchido com resina epoxídica (Stapox IJ R.P.C. TECNOCRETE), de forma a isolar completamente o aço inox e

os contactos com o fio de cobre acima da borracha isoladora, apenas deixando sair para o exterior o fio eléctrico. A borracha teve como objectivo isolar a grafite da resina que iria ser aplicada, para isolar o aço inox e contactos do meio ambiente. Na figura 7 apresentam-se aspectos das etapas de construção destes sensores.



Figura 7 - Preparação dos sensores com eléctrodos de grafite em pó. À esquerda a fase inicial. Ao centro o provete curado. À direita o sensor concluído.

Construíram-se também utilizando a mesma metodologia sensores utilizando aço inoxidável em pó.

3.1.2. Metodologia experimental

Estudo do comportamento dos sensores em condições controladas (efeito do pH, teor em oxigénio e temperatura).

i) Ensaio em solução

Dada a elevada alcalinidade e a necessidade de controlar o pH e o teor de oxigénio do meio electrolítico, nos estudos em solução, utilizaram-se células de PVC herméticas (figura 8). O condicionamento térmico foi conseguido através de um banho termostaticado. Os eléctrodos foram fixos em zonas pré-definidas através de orifícios criados nas tampas. Criaram-se também orifícios para a introdução de sensores de temperatura, condutividade e teor de oxigénio.

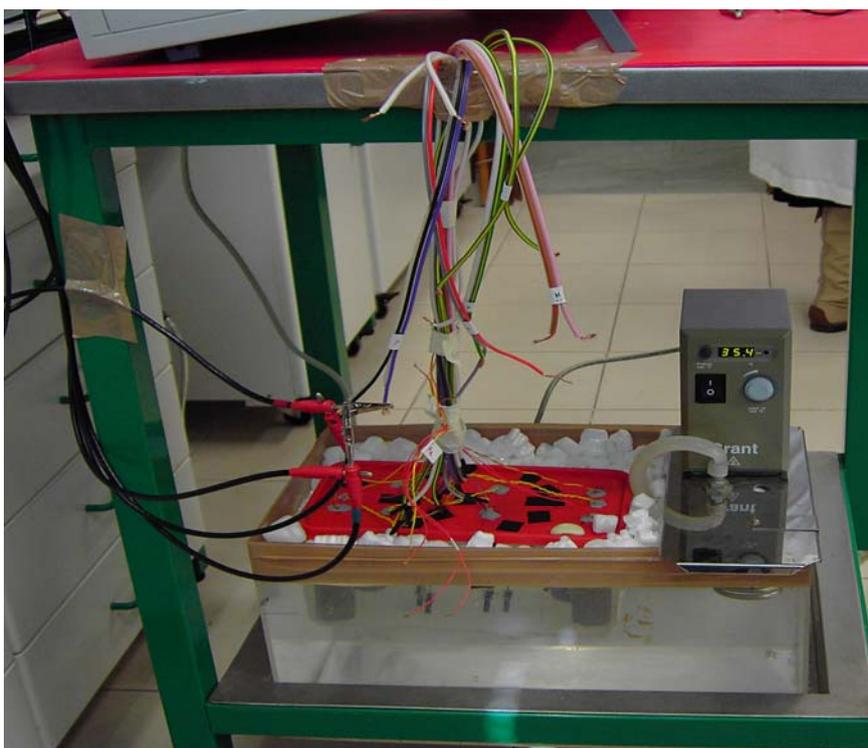


Figura 8 – Montagem experimental utilizada nos estudos em solução.

Estudou-se o desempenho dos vários sensores em diferentes meios electrolíticos. Na Figura 9 apresenta-se um organograma representativo dos vários meios electrolíticos estudados.

Para cada um dos meios traçaram-se espectros de EIS entre 1×10^{-2} e 1×10^5 Hz e mediu-se a resistência eléctrica a uma frequência fixa de 1000 Hz.

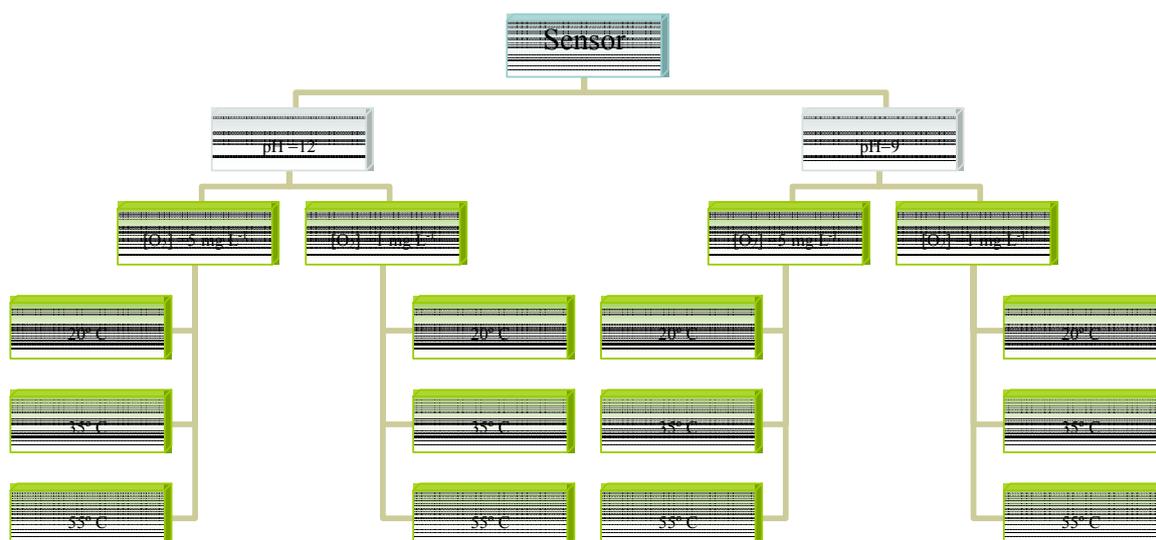


Figura 9 - Organograma representativo do procedimento realizado.

Calibração dos sensores com eléctrodos de grafite “em varão”

Para calibração dos sensores com eléctrodos de grafite “em varão” foram efectuadas leituras de resistência eléctrica, a uma frequência fixa de 1000 Hz, em 3 electrólitos a cinco temperaturas (20° C; 25° C; 35° C, 45° C e 55° C). A condutividade das soluções foi medida com um condutivímetro Consort C833 Multi-Channel Analyser. Na tabela 3 apresenta-se a condutividade das soluções utilizadas a 25°C.

Tabela 3 - Valores de condutividade a 25° C dos três electrólitos utilizados na calibração dos sensores.

Condutividade a 25° (Sm ⁻¹)	Electrólito
5,49 x 10 ⁻⁴	Água destilada
1,21 x 10 ⁻²	Água da rede de abastecimento de Lisboa
7,10 x 10 ⁻²	Solução de NaCl a 3% (p/v)

Na figura 10 apresentam aspectos da montagem experimental utilizada.



Figura 10 – Montagem experimental utilizada na calibração dos sensores “em varão”.

ii) Ensaio em argamassa carbonatada

Embeberam-se 6 sensores “*em varão*” em 6 cilindros de argamassa, tendo sido esses provetes sido posteriormente carbonatados e estudado o seu comportamento em solução de hidróxido de cálcio carbonatada (pH=8). Simultaneamente, carbonataram-se e estudaram-se os sensores construídos com grafite “*em pó*” e aço inoxidável em pó. Os sensores e provetes foram inicialmente colocados numa estufa a 38° C durante 2 dias. No final desse período foram condicionados numa câmara de carbonatação durante 9 dias até se atingir a carbonatação total da argamassa. A profundidade de carbonatação foi avaliada periodicamente com indicador de fenolftaleína em provetes cilíndricos não armados moldados especialmente para este efeito (figura 11).

Na figura 12 apresenta-se o organograma dos meios electrolíticos nos quais se realizaram as experiências em argamassa. Em cada meio traçaram-se espectros de EIS entre 1×10^{-2} e 1×10^5 Hz e mediu-se a resistência eléctrica a uma frequência fixa de 1000 Hz.

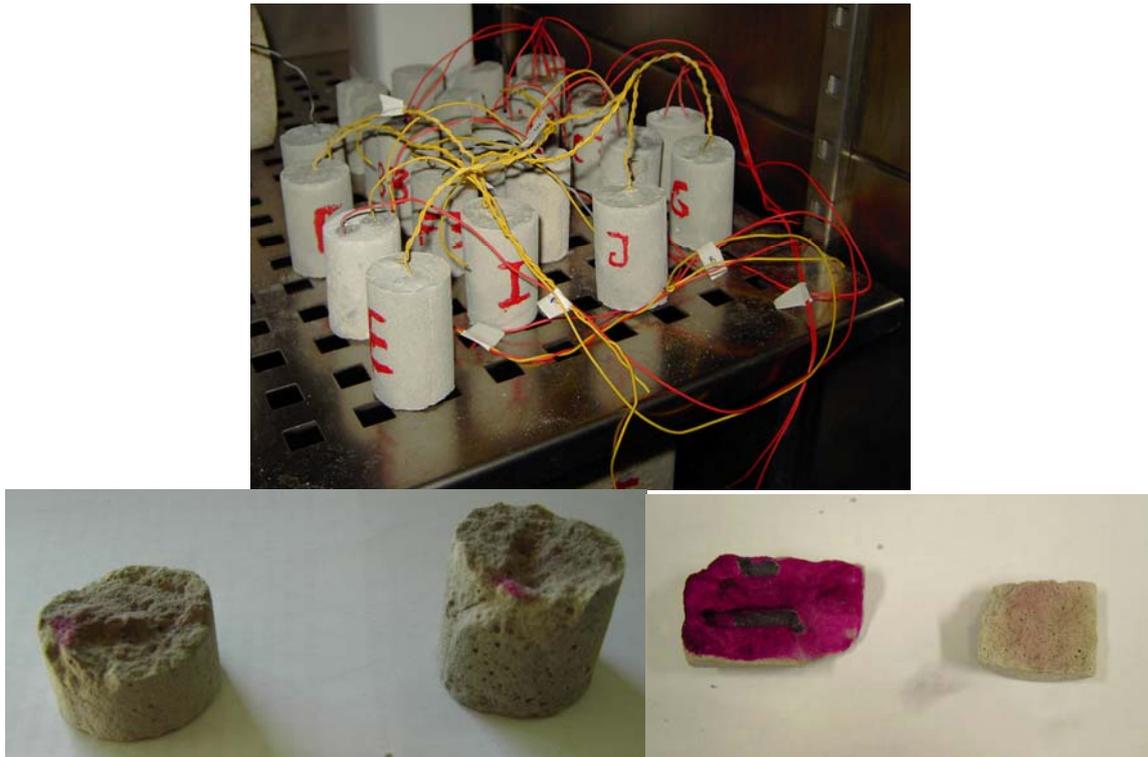


Figura 11 - Sensores na câmara de carbonatação (em cima). Em baixo aspecto dos provetes retirados periodicamente e sujeitos a ensaio de aspersão com solução alcoólica de fenolfetateína para verificação da profundidade de carbonatação (zonas incolores correspondem a zonas carbonatadas).

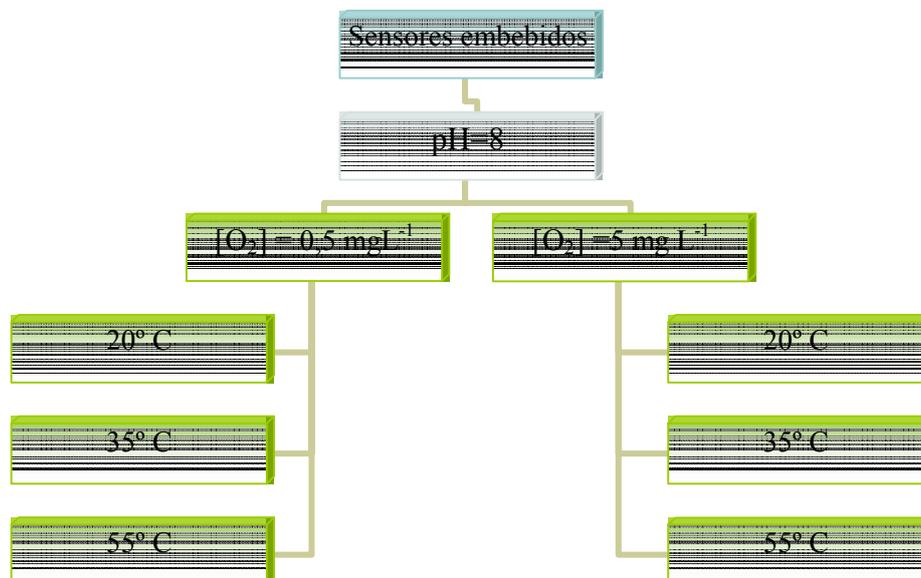


Figura 12 - Organograma representativo do procedimento para realização de leituras em solução carbonatada de hidróxido de cálcio.

3.1.3. Equipamento

Espectroscopia de impedância electroquímica (EIS):

Solartron SI 1260 impedance/gain-phase analyser + Solartron SI 1287 Electrochemical Interface; Software de espectroscopia de impedância electroquímica: ZPlot V2.3f2 + ZView V 2.3f

Medidas de resistência eléctrica a 1000 Hz:

Fluke PM6303A

Termóstato:

Grant – 1500W, 50-60Hz

Controlo de temperatura:

Hanna Instruments – HI 92840 C

Medida de pH:

pH meter – HD 8602. Delta ohm

Medidor de oxigénio:

Oxi 330 / SET – Wissenschaftlich – Technische Werkstätten

Medida de condutividade:

Consort C833 Multi-Channel Analyser

3.2. Resultados

3.2.1. Estudos em solução

Na figura 13 apresentam-se exemplos de espectros obtidos por EIS para os sensores “*em varão*” em solução. O valor de resistência do electrólito foi obtido considerando que o sistema pode ser modelado considerando uma única resistência (R).

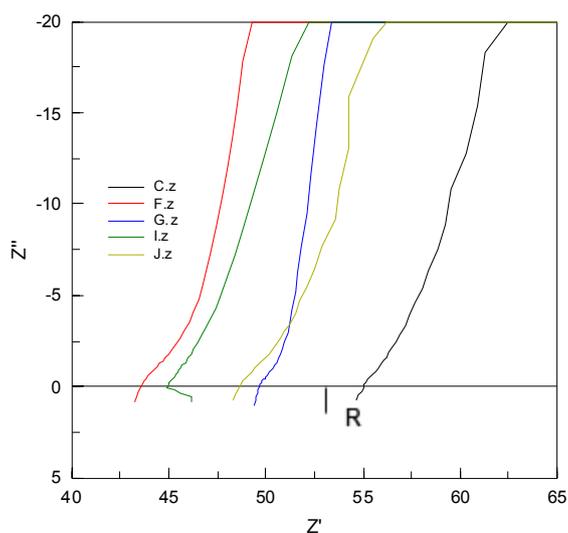


Figura 13 - Espectros EIS obtidos com sensores “*em varão*” (temperatura de 20° C, pH 12 e concentração em oxigénio de 5 mgL⁻¹).

Na figura 14 apresentam-se os valores de resistência da solução obtidos por EIS (R_{EIS}) e por medidas a uma frequência fixa de 1000 Hz (R_{1000}), onde pode verificar-se existir uma elevada correlação entre os dois tipos de medida.

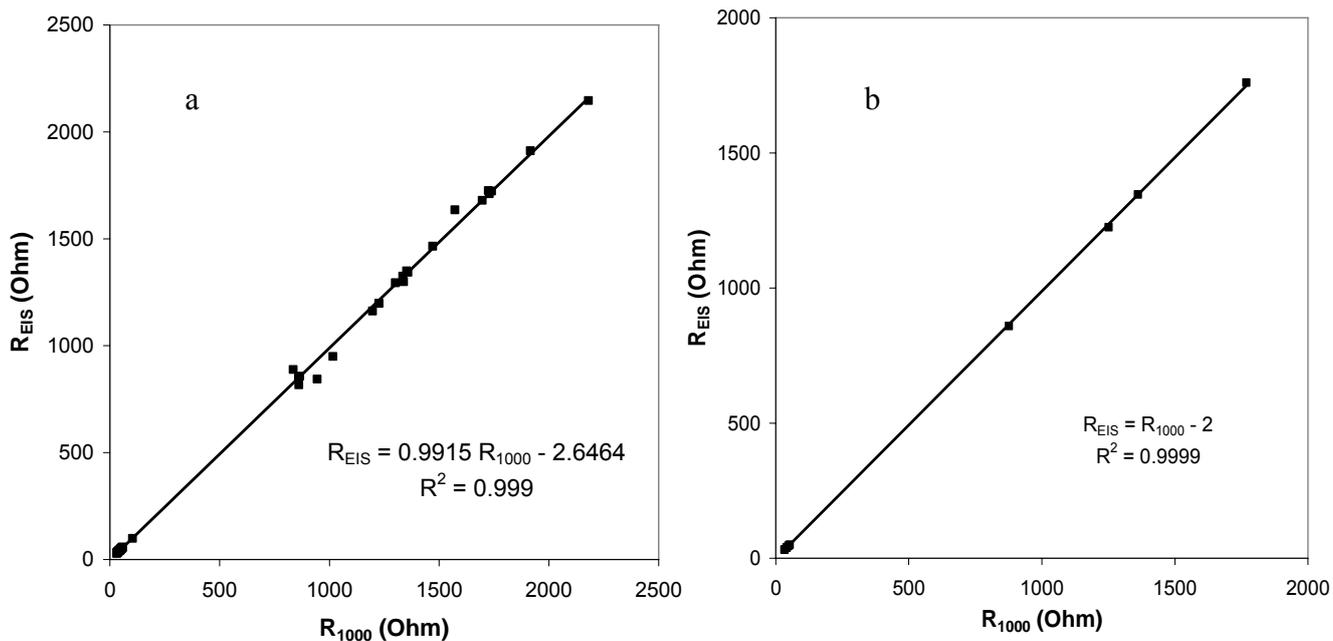


Figura 14 - Medidas de resistência de vários electrólitos obtidas por EIS e por medidas a 1000 Hz para os sensores “em varão” em solução. a) Todos os resultados. b) Valores médios nos vários electrólitos.

Nas figuras 15 e 16 apresentam-se as variações de resistência eléctrica obtidas a 1000 Hz nos vários electrólitos em estudo.

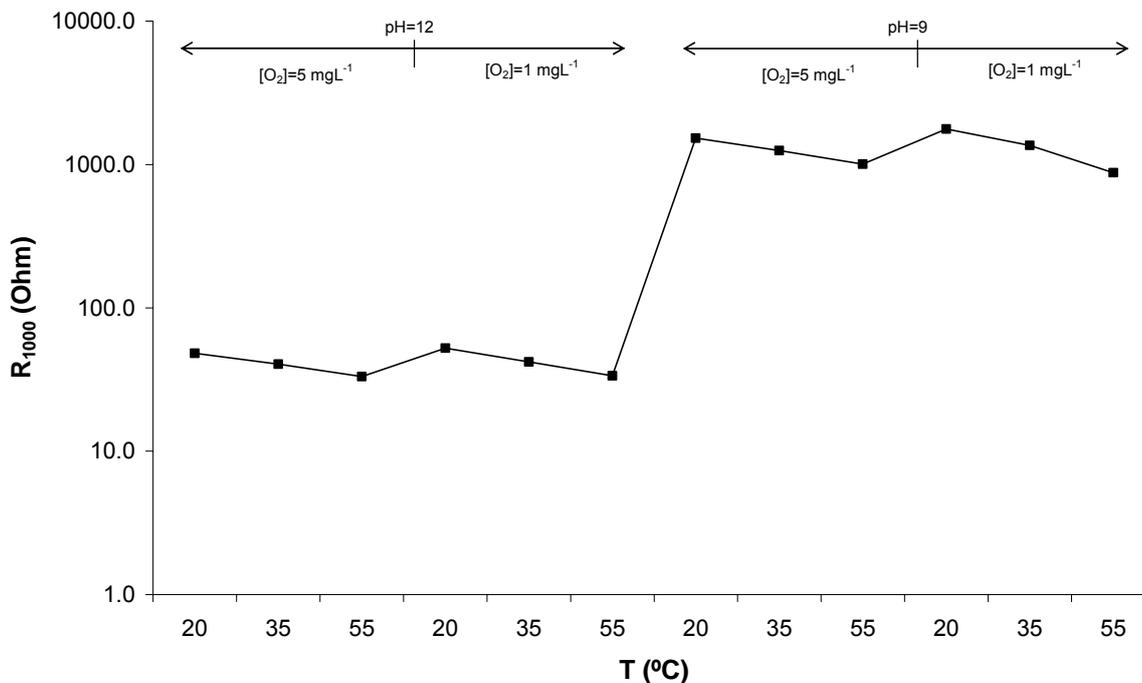


Figura 15 – Variação da resistência eléctrica do electrólito medida com sensores “em varão”.

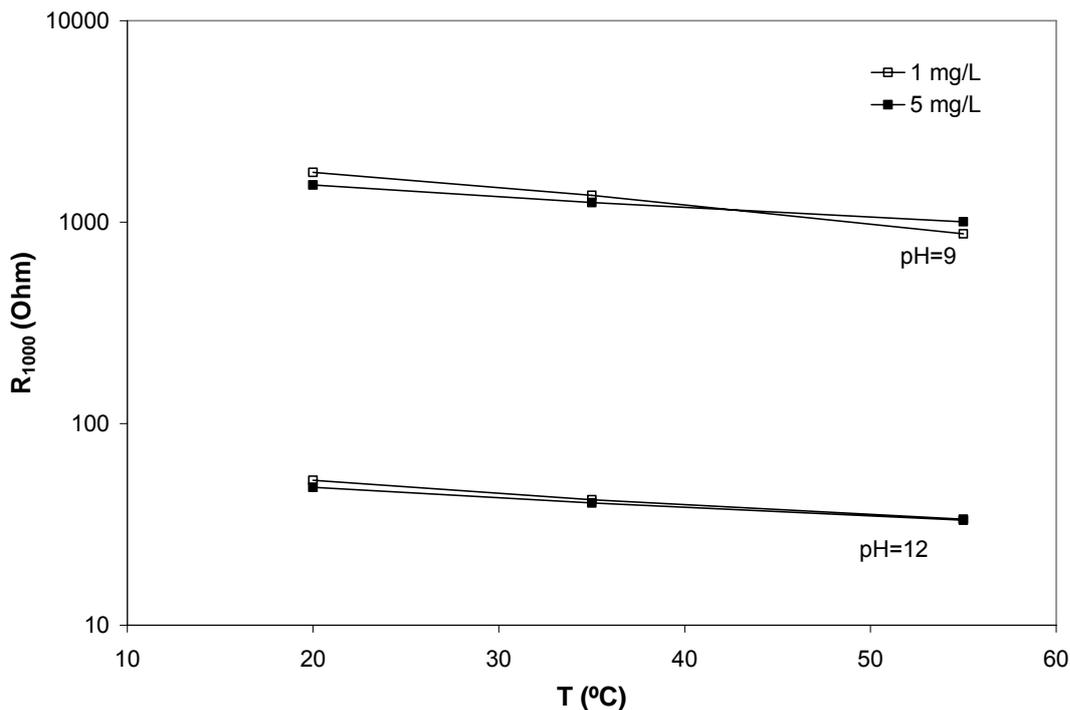


Figura 16 – Influência da temperatura, pH e teor de oxigénio nas medidas de resistência eléctrica obtidas com sensores “em varão”.

Da análise das figuras 15 e 16 pode constatar-se que a resposta dos sensores é coerente com as variações de T , pH e oxigénio do meio. De facto, como esperado, com o aumento da temperatura verifica-se uma diminuição da resistência eléctrica do electrólito. A resistência eléctrica do electrólito é bastante superior quando este se encontra carbonatado devido à precipitação de carbonato de cálcio e diminuição da condutividade do meio. Não se detectaram variações na resistência eléctrica do electrólito com a redução do teor de oxigénio de 5 para 1 mgL^{-1} .

Relativamente aos sensores “*em pó*”, embebidos em argamassa alcalina, na figura 17 apresentam-se espectros EIS nas várias condições experimentais. É possível distinguir claramente um semi-arco na zona das frequências mais elevadas, devido não apenas à argamassa mas também às inúmeras interfaces existentes entre a argamassa e as várias partículas de grafite.

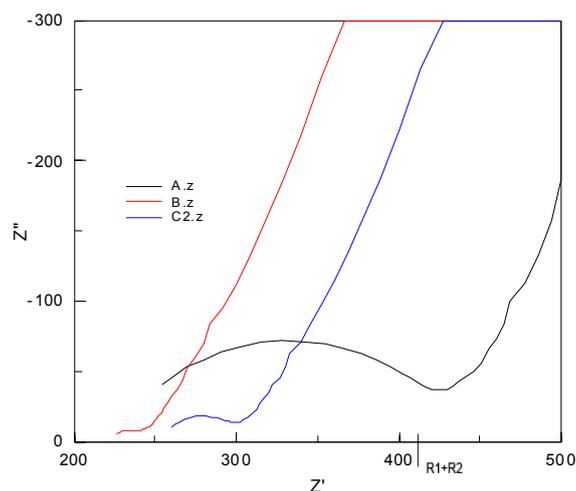


Figura 17 - Espectros de impedância electroquímica para sensores de grafite em pó.

Na figura 18 apresentam-se os valores de resistência da solução obtidos por EIS (R_{EIS} - R_{EIS}) e por medidas a uma frequência fixa de 1000 Hz (R_{1000}), para os sensores com eléctrodos “em pó” onde se pode verificar que, embora exista correlação entre os dois tipos de medida, esta correlação é baixa e bastante inferior à obtida no caso dos sensores “em varão” em solução.

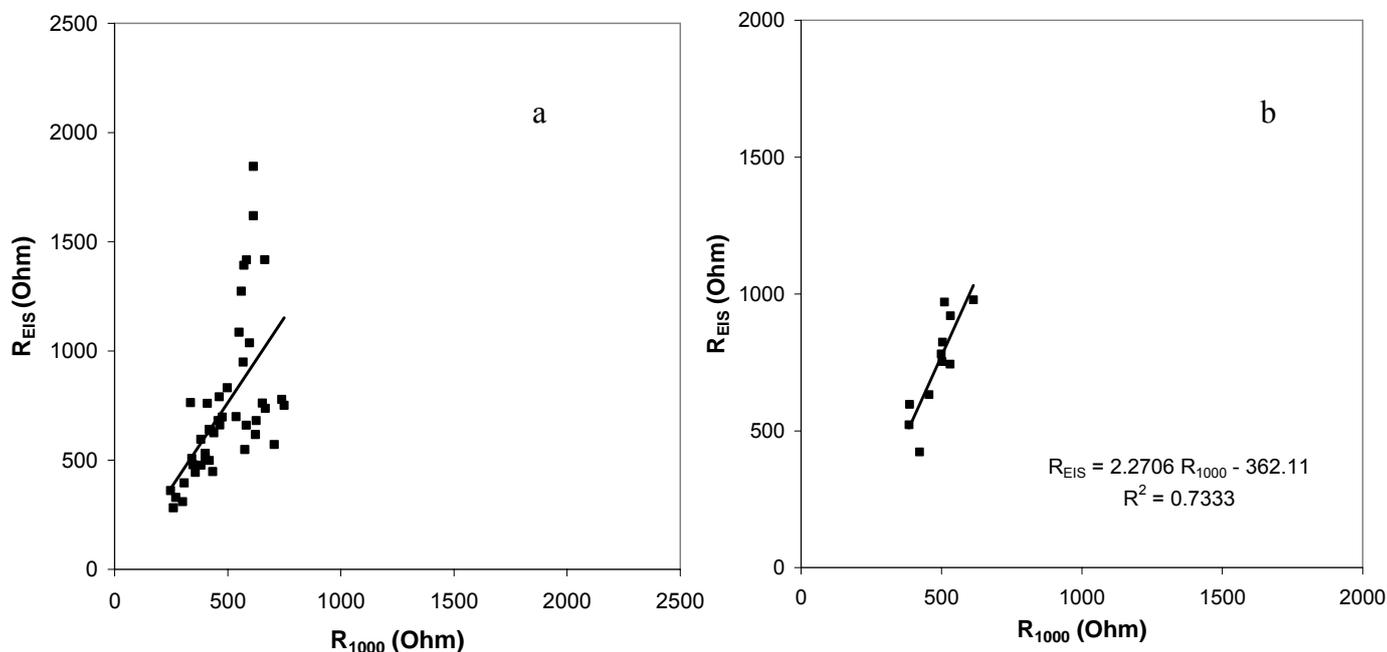


Figura 18 - Medidas de resistência de vários electrólitos obtidas por EIS e por medidas a 1000 Hz para os sensores “em pó”. a) Todos os resultados. b) Valores médios nos vários electrólitos.

Esta discrepância entre os dois tipos de valores deve-se possivelmente, por um lado a heterogeneidades na construção do próprio sensor, a diferenças na área dos eléctrodos e à dificuldade de modelar este tipo de sistema para obtenção de resultados por EIS.

Na tabela 4 apresentam-se os resultados obtidos com os dois tipos de sensores. Para valores de pH da solução de 12 os valores de resistência eléctrica obtida com os sensores com eléctrodos em varão são bastante inferiores aos obtidos com eléctrodos em pó uma vez que os valores medidos por estes últimos correspondem a medições de resistência eléctrica da argamassa. Com ambos os tipos de eléctrodos ocorre diminuição da resistência eléctrica com a temperatura, como esperado. Para valores de pH da solução de 9 os valores de resistência eléctrica obtidos com os sensores com eléctrodos “em pó” são da mesma ordem dos obtidos na solução alcalina uma vez continuam a corresponder a medidas da resistência eléctrica da argamassa com elevada concentração de iões Ca^{2+} e OH^- .

Tabela 4 - R_{1000} e R_{EIS} obtidos com os dois tipos de sensores em análise nos estudos em solução.

T (°C)	O_2 (mg/l)	pH	Barra		Pó	
			R_{1000} (Ohm)	R_{EIS} (Ohm)	R_{1000} (Ohm)	R_{EIS} (Ohm)
20	1	12	52	51	531	744
35	1	12	42	40	499	781
55	1	12	34	32	455	633
20	5	12	48	47	422	423
35	5	12	40	40	386	597
55	5	12	33	32	384	522
20	1	9	1769	1760	614	979
35	1	9	1361	1346	511	971
55	1	9	876	860	504	824
20	5	9	1528	1501	532	920
35	5	9	1251	1225	502	753
55	5	9	1005	999	501	750

Calibração dos sensores “em varão”

Determinou-se a resistência eléctrica a 1000 Hz de 3 soluções de condutividade conhecida e dentro dos valores habituais em materiais cimentícios (tabela 3) com a finalidade de analisar a possibilidade de obter directamente medidas de resistividade a partir das medidas de resistência eléctrica obtidas com os sensores “em varão”.

Para cada electrólito efectuaram-se medidas de R_{1000} a 5 temperaturas. Na figura 20 apresentam-se os valores de R_{1000} obtidos onde é possível verificar que, tal como era esperado, se obtiveram valores de resistência bastante distintos, sendo o mais baixo o correspondente à solução de NaCl e o mais elevado o correspondente à água destilada. Verifica-se também que, para cada um dos electrólitos, a resistência eléctrica diminui com a temperatura. Na figura 21 apresentam-se os valores de resistência eléctrica em função dos valores de resistividade, sendo possível concluir existir uma relação linear entre as duas grandezas.

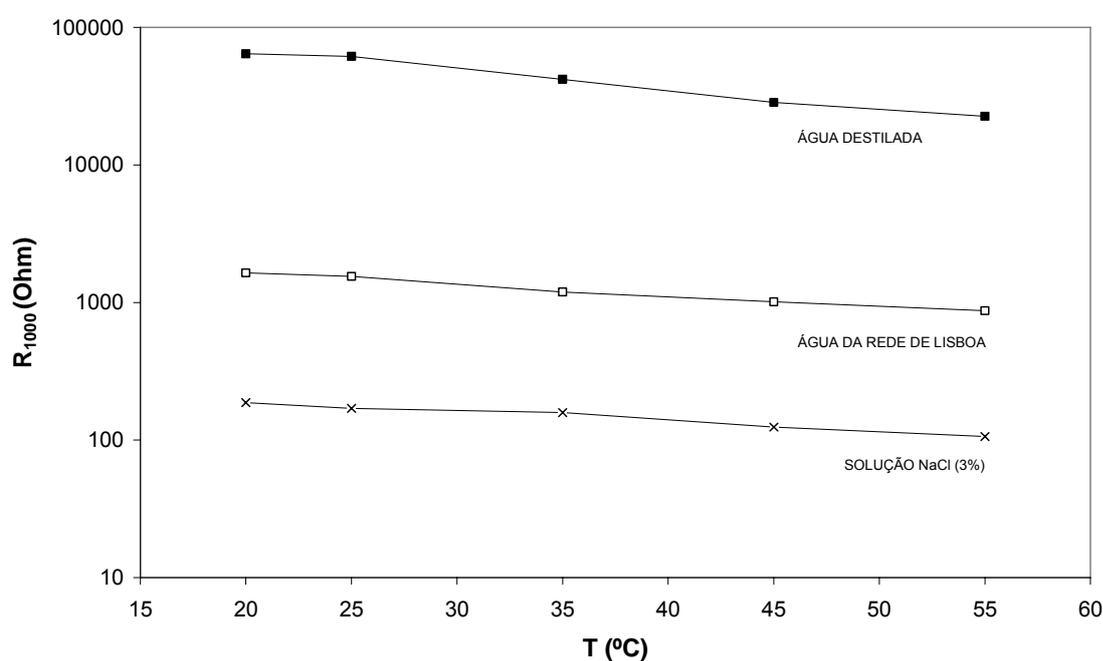


Figura 20 – R_{1000} em função da temperatura para os três electrólitos em estudo.

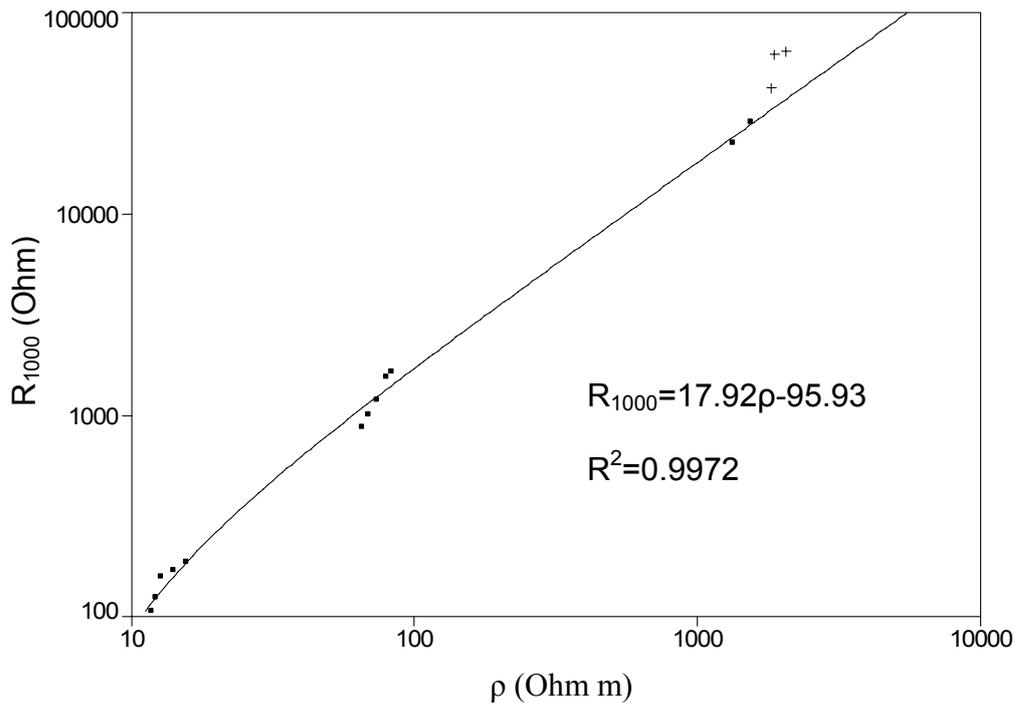


Figura 21 – R_{1000} em função de ρ para os três electrólitos em estudo

3.2.2. Estudos em argamassa carbonatada

Comparou-se, em seguida, o desempenho dos sensores em análise embebidos em argamassa carbonatada e imersos em solução de Ca(OH)_2 carbonata a varias temperaturas e também para dois teores em oxigénio. Na figura 22 apresenta-se, para os três tipos de eléctrodos, a comparação entre os valores de R obtidos por EIS (R_{EIS}) e através de medidas a 1000 Hz (R_{1000}).

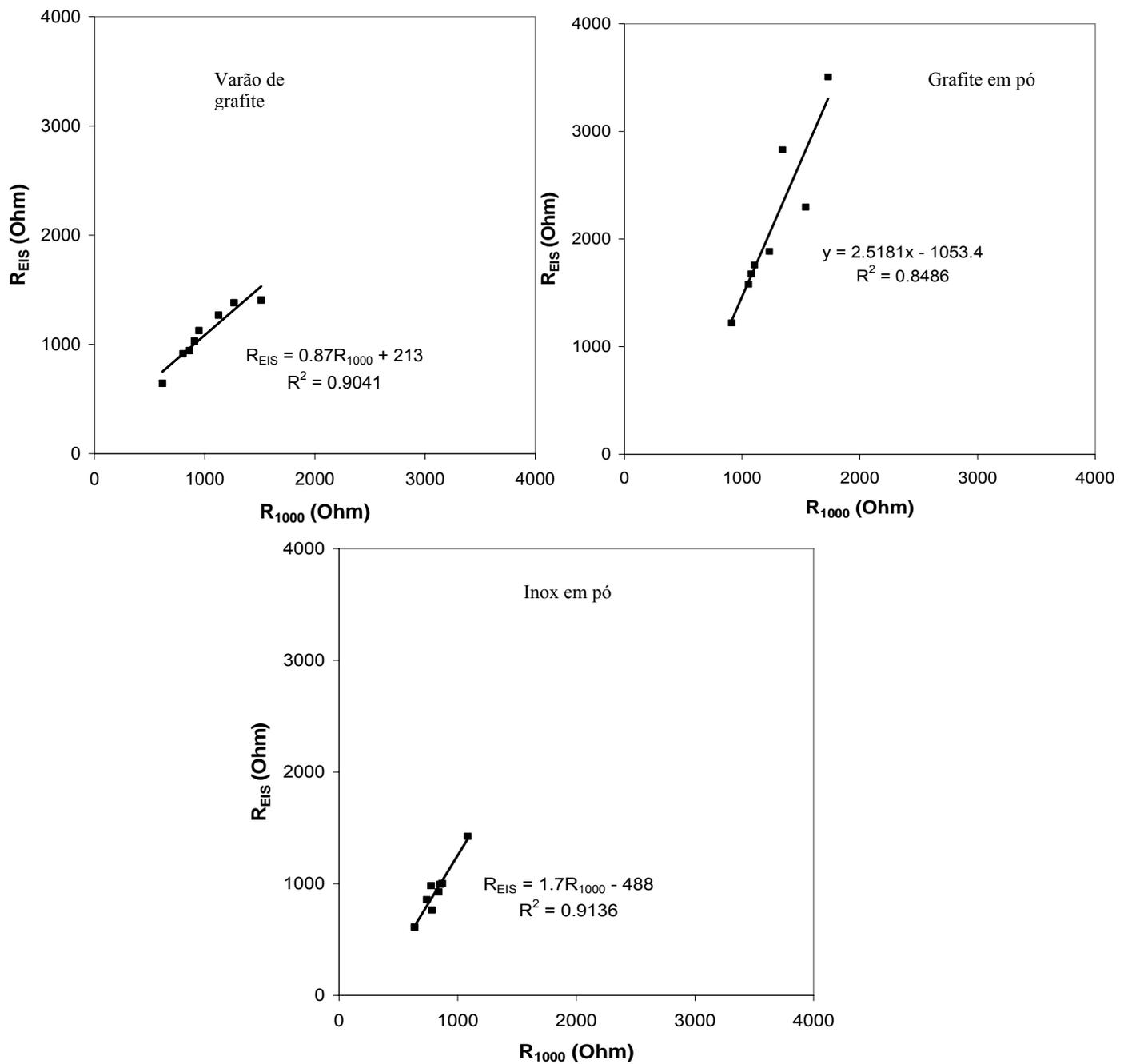


Figura 22 – R_{1000} vs R_{EIS} para os sensores preparados com os três tipos de eléctrodos.

Da análise da figura 22 pode constatar-se que embora exista uma elevada correlação entre os resultados obtidos pelos dois métodos, no caso dos sensores com eléctrodos “em varão” embebidos em argamassa, os coeficientes de correlação obtidos são inferiores aos obtidos nas

medições directas dos sensores em solução devido à existência de um semicírculo na zona das frequências mais elevadas com uma componente capacitiva associada à argamassa (figura 23). Nestes espectros o valor de R_{EIS} foi obtido a partir da extrapolação da intercepção do segundo semicírculo no eixo da parte real ($R1+R2$).

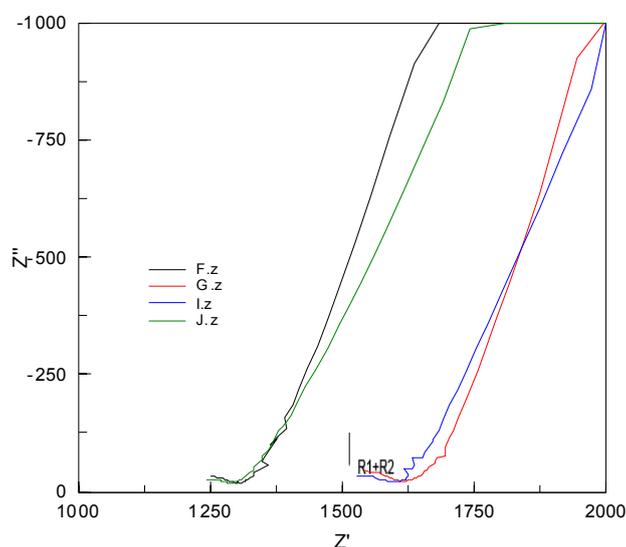


Figura 23 - Espectros de EIS obtidos com sensores com eléctrodos “em varão” embebidos em argamassa carbonatada a 20° C, numa solução com pH 8 e com um teor em oxigénio próximo de 0,5 mgL⁻¹ ($R_{EIS}=R1+R2$).

Relativamente aos sensores com eléctrodos de grafite “em pó”, verifica-se que o coeficiente de correlação é superior ao obtido nos ensaios anteriores que incluíam também solução saturada de hidróxido de cálcio de pH 12. Julga-se que a diferença existente se deverá ao facto de, na construção dos sensores, a compactação das partículas se ter processado de forma mais eficiente. Por sua vez, o coeficiente de correlação obtido com os sensores de aço inoxidável “em pó” é da ordem de grandeza dos anteriores.

Na figura 24 apresentam-se os valores de R_{1000} obtidos com os três tipos de eléctrodos em estudo onde se pode verificar que para os sensores com eléctrodos de grafite “em varão” e “em pó” o valor da resistência eléctrica diminui com a temperatura como seria de esperar, o mesmo não acontecendo, no entanto, para a concentração de O₂ de 5 mg L⁻¹ no caso do sensor com eléctrodos “em pó” de aço inoxidável. Pode também observar-se que, para um dado valor de T, os valores de R_{1000} obtidos na solução de teor de O₂ mais elevado são superiores. Obtiveram-se também, valores de R_{1000} superiores com sensores com eléctrodos “em varão”.

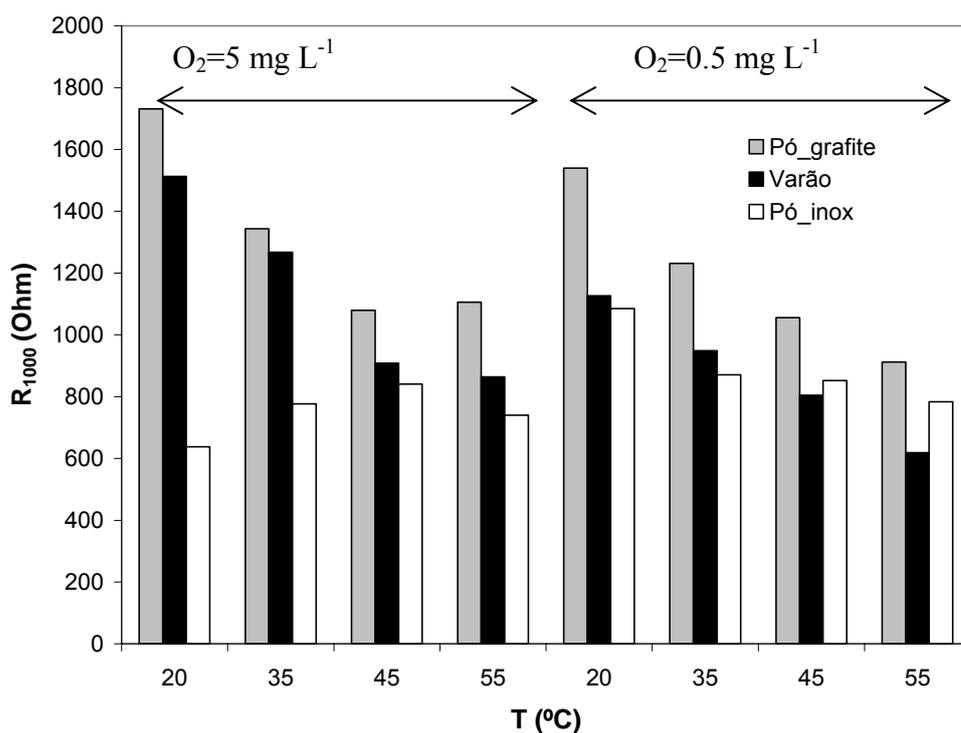


Figura 24 – R_{1000} para as várias T e teores de O_2 para os três tipos de eléctrodos em estudo.

Na figura 25 comparam-se os valores de R_{1000} e R_{EIS} obtidos com eléctrodos de grafite “em pó” e “em varão” onde se pode verificar existir correlação entre os dois valores embora o coeficiente de correlação máximo seja de 0.88.

Nas figuras 26 a 28 apresentam-se as variações de R_{1000} obtidas com os três tipos de sensores para as várias temperaturas e teores de O_2 .

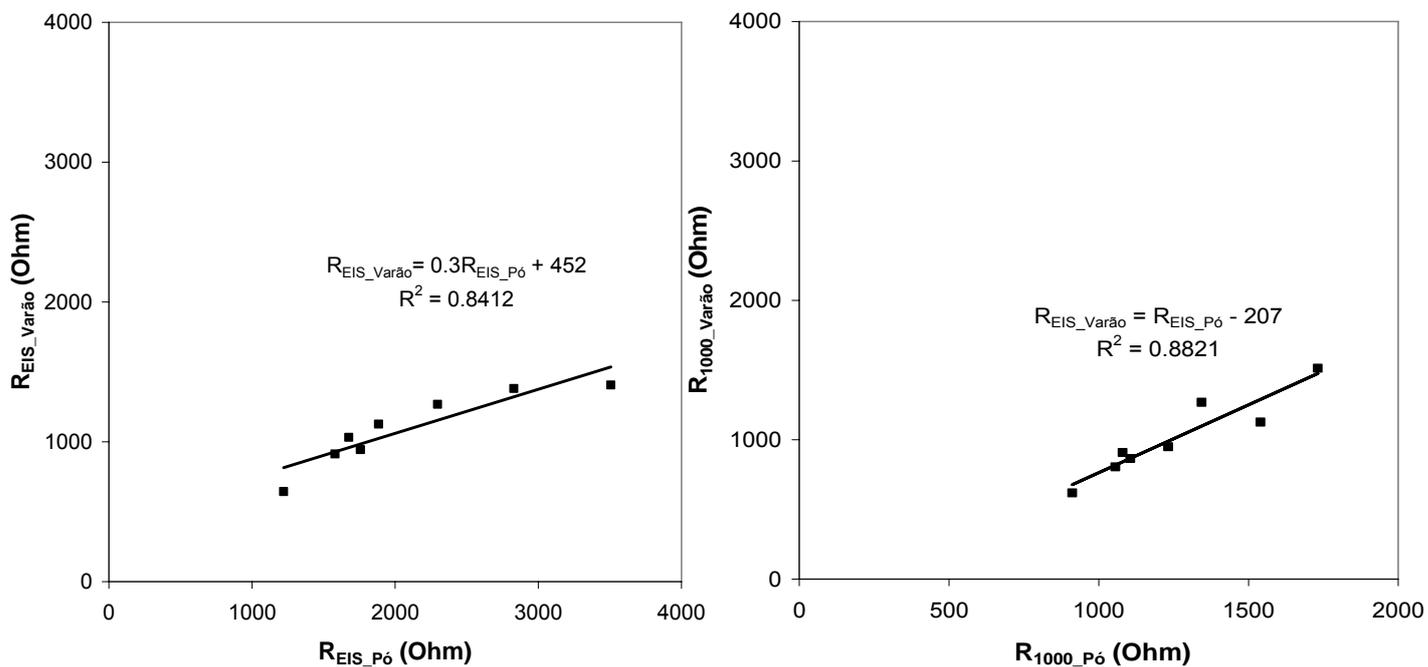


Figura 25 - R_{1000} e R_{EIS} obtidos com eléctrodos de grafite “em pó” e “em varão”.

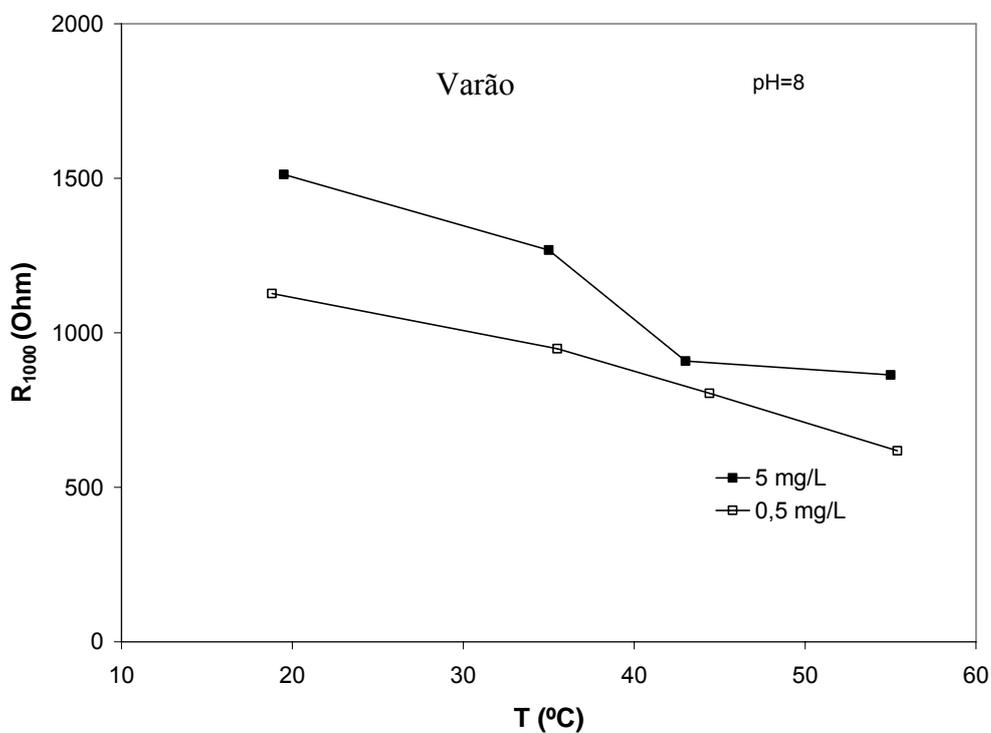


Figura 26 – R_{1000} obtidas com os sensores com eléctrodos de grafite “em varão” para as várias temperaturas e teores de O_2 .

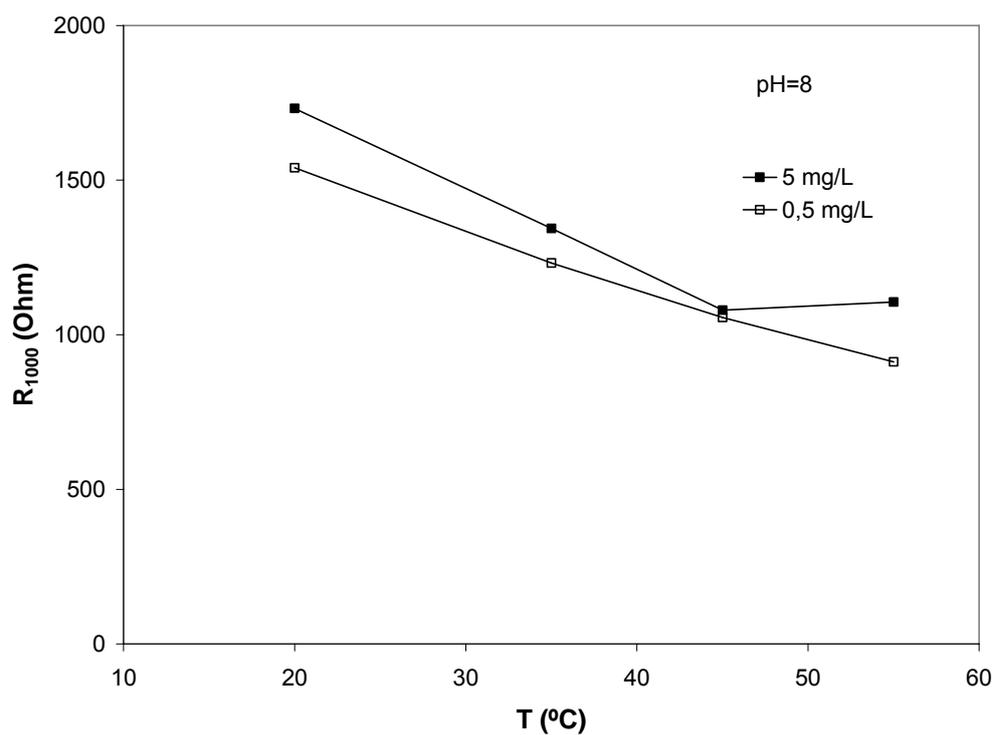


Figura 27 – R₁₀₀₀ obtidas com os sensores com eléctrodos de grafite “em pó” para as várias temperaturas e teores de O₂.

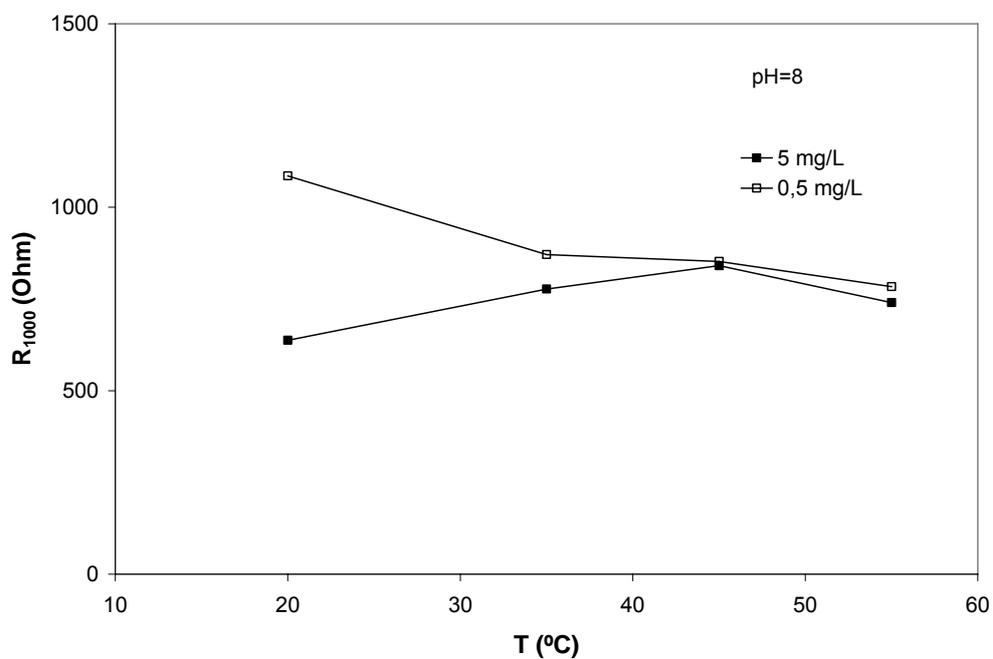


Figura 28 – R₁₀₀₀ obtidas com os sensores com eléctrodos de aço inoxidável “em pó” para as várias temperaturas e teores de O₂.

Determinação de parâmetros para compensação do efeito de T

A partir dos resultados obtidos determinaram-se os parâmetros necessários à compensação das variações de temperatura espectáveis em ambiente de exposição natural (Ponto 2.1).

Na tabela 5 apresentam-se os resultados obtidos onde se pode constar que, tal como tem sido reportado noutros trabalhos [38] os valores de a e b são variáveis. Embora se verifique alguma correlação entre o valor de a e a resistência eléctrica do meio este não deverá ser o único factor a influenciar os resultados. Na tabela 6 apresentam-se os valores de resistência eléctrica calculados com base na expressão (9) utilizando o valor de a médio de 1668.91 K.

Tabela 5 - Parâmetros a e b obtidos a partir dos resultados de R_{1000} obtidos com os sensores “em varão” nos vários electrólitos.

Electrólito	pH	O ₂ (mg/L)	R ₁₀₀₀ média (Ohm)	a (K)	b (K)
Sol. saturada de Ca(OH) ₂	12	5	41	1032.01	0.35
	12	1	43	1271.70	-0.20
Sol. de Ca(OH) ₂ carbonatada (CaCO ₃)	9	5	1261	1151.51	3.40
	9	1	1335	1939.83	0.88
Água da torneira			1258	1807.51	1.25
Água + NaCl (3%)			150	1539.63	-0.023
Água destilada			43387	2940.16	1.056
Média				1668.91	0.959

Tabela 6 - Valores de resistência eléctrica calculados com base na expressão (9) utilizado o valor de a médio de 1668.91 K.

T (K)	O ₂ (mgL ⁻¹)	pH	ρ (Ohm m)	R1000 (Ohm)	a_{obtido} (K)	R1000_Calculado (Ohm)
293.15				48		48
308.15	5	12	-	40	1032	37
328.15				33		29
293.15				52		52
308.15	1	12	-	42	1272	40
328.15				34		30
293.15				1528		1528
308.15	5	9	-	1251	1152	1158
328.15				1005		899
293.15				1769		1769
308.15	1	9	-	1361	1940	1340
328.15				876		978
293.15			82.44	1639		1639
298.15			79.365	1545		1352
308.15	-	-	73.046	1190	1540	1190
318.15			68.4931	1010		1100
328.15			64.8088	871		1036
293.15			2053.388	64255		64255
298.15			1876.173	61566		36261
308.15	-	-	1821.494	41923	2940	30387
318.15			1536.098	28514		29837
328.15			1333.33	22550		25409
293.15			15.5521	187		187
298.15			14.0845	170		167
308.15	-	-	12.6422	158	1258	130
318.15			12.1654	124		107
328.15			11.6822	106		101

4. Conclusões

Do trabalho já realizado pode concluir-se que:

- As medidas de resistência eléctrica de argamassas apresentam dificuldades acrescidas quando comparadas com as medidas realizadas apenas em solução, tendo-se obtido coeficientes de correlação entre as medidas realizadas por EIS e a uma frequência fixa de 1000 Hz bastante inferiores às obtidas em electrólitos simulativos da solução intersticial de argamassa. Na origem da diminuição da correlação entre os dois valores encontra-se, por um lado, a heterogeneidade do próprio material e a existência de uma componente capacitiva nos espectros de EIS obtidos na zona das frequências mais elevadas e associadas à argamassa. Esta componente capacitiva é reflectida nos espectros de EIS na formação de um semicírculo que nem sempre é muito bem definido, dificultando a obtenção do valor de resistência eléctrica, considerando que a resposta do material pode ser descrita apenas através de um circuito com um elemento de fase constante em paralelo com uma resistência.
- A utilização de eléctrodos de grafite constituídos por várias partículas aglomeradas e moldadas em forma cilíndrica pode constituir uma alternativa vantajosa à medida da resistência eléctrica de materiais cimentícios em estruturas de betão armado existentes, relativamente às medidas tradicionais em que são utilizados eléctrodos constituídos por varões de grafite embebidos em materiais de selagem. De facto, a utilização de sensores “em pó” apresenta a vantagem da medida ser directamente efectuadas no material original, reproduzindo assim, de forma menos intrusiva, o verdadeiro desempenho do material cimentício.

No futuro o trabalho prosseguirá de forma a melhorar a reprodutibilidade dos resultados, com introdução de alterações na metodologia utilizada na construção dos sensores “em pó”. Deverão também ser propostos e testados diferentes modelos que permitam uma melhor interpretação dos espectros EIS obtidos com este tipo de eléctrodos e efectuados mais ensaios em situações que simulem aplicações reais, sobretudo a longo prazo.

5. Bibliografia

- [1] Elsener, B., Bohni (1990) Potential mapping and corrosion of steel in concrete, *Corrosion rates of steel in concrete*, ASTM STP 1065, pp. 143-156.
- [2] Broomfield, J., Rodriguez, J., Ortega, L., Garcia, A . (1994) Corrosion rate measurements in reinforced concrete structures by a linear polarization device, *Concrete bridge in aggressive environments*, ed. R. Weyers, SP-151, ACI, pp. 163-181.
- [3] Millard, S. G. (1991) Reinforced concrete resistivity measurement techniques, *Proc. Instn Civ. Engrs.*, Part 2, 91, pp. 71-88.
- [4] Schiessl, P., Raupach, M. (1992) Monitoring system for the corrosion risk of steel in concrete structures, *Concrete International*, July, pp. 52-55.
- [5] Vennesland, O. (1997) Electrochemical parameters of repaired and non-repaired concrete at Gimsoystraumen Bridge, *Proc. International Conference "Repair of Concrete Structures – From Theory to Practice in a Marine Environment"*, Svolveaer, Norway, 28-30 Maio, pp. 253-262.
- [6] Climent-Llorca, M., Viqueira-Pérez E., Atalaya, M. (1996) Embeddable Ag/AgCl sensors for in-situ monitoring chloride content in concrete, *Cement and Concrete Research*, vol. 26, nº 8, pp. 1157-1161.
- [7] Elsener, B., Zimmermann, L., Fluckiger, D., Burchler, D. (1997a) Chloride penetration non destructive determination of the free chloride content in mortar and concrete, Chloride penetration into concrete, *Proc. RILEM International Workshop*, pp. 17-26.
- [8] Gurusamy, K., Geoghegan, M. (1990) The long term performance of embedded reference electrodes for cathodic protection and in situ monitoring of steel in concrete, *Corrosion of reinforcement in concrete*, ed. C. L Page, K. W. J. Treadaway, Bamforth P. B., SCI, Elsevier Applied Science, London and New York, pp. 333-347.
- [9] Schiessl, P. (1997) Effectiveness of coatings, *Proc. International Conference "Repair of Concrete Structures – From Theory to Practice in a Marine Environment"*, Svolveaer, Norway, 28-30 Maio, pp. 433-451.
- [10] Videm, K., Myrdal, R. (1997) Electrochemical behavior of steel in concrete and evaluation of the corrosion rate, *Corrosion*, Set., pp. 734-742.
- [11] Zimmermann, L., Schiegg, Y., Elsener, B., Bohni, H. (1997) Electrochemical techniques for monitoring the conditions of concrete bridges structures, *Proc. International Conference "Repair of Concrete Structures – From Theory to Practice in a Marine Environment"*, Svolveaer, Norway, 28-30 Maio, pp. 213-222.
- [12] Klinghoffer, O., Kofoed B. (1993) Resistivity measurements in concrete, techniques and applications. Limitations using resistivity as a measure of diffusivity, *Chloride penetration in to concrete structures*, ed. O. Nilsson, Nordic Miniseminar.
- [13] Polder, R., Bamforth, P., Basheer, M., Andrews, J., Cigna, R., Jafar, M., Mazzoni, A., Nolan, E., Wojtas, H. (1994), *Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete*, ed. R. Narayen Swamy, Sheffield Academic Press, pp. 571-580.
- [14] Nilsson, L. O., Poulsen, E., Sandberg, P., Sorensen, H. R., Klinghoffer, O. (1996) Chloride penetration into concrete. State-of-the-art. Transport process, *Corrosion*

- initiation, test methods, and prediction models, HETEK, Road Directorate, Report 53, Copenhagen.
- [15] Bensted, J. and Barnes, P. (eds) (2002) *Structure and Performance of Cements*, Spon Press, London.
- [16] Cabrera, J. G., Ghoddoussi, P. (1994) The influence of fly ash on the resistivity and rate of corrosion of reinforced concrete, *Conference on durability*, Nice, França, pp. 229-244.
- [17] Andrade, C., Fulla, J., Alonso, C., (2000) The use of the graph corrosion rate-resistivity in the measurement of the corrosion current, *Proceedings of the International Workshop MESINA*, “Measurement and Interpretation of the On-site Corrosion Rate”, ed. RILEM, Cachan.
- [18] Andrade, C. (2003) Measurement of polarization resistance on-site. Corrosion of steel in reinforced structures, *COST 521 final report*, ed. Cigna, R., Andrade, C., Nurnberger, U., Polder, R., Comissão Europeia, Bruxelas.
- [19] Alonso, C., Andrade, C., Gonzalez, J. A . (1988) Relation between concrete resistivity and corrosion rate of the reinforcements in carbonated mortar made with several cement types, *Cement and Concrete Research*, vol. 18, pp. 687-698.
- [20] Polder, R. (1996) Laboratory Testing of Five Concrete Types for Durability in a Marine Environment, *Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction*, ed. Page C. L., Bamfroth, P. B., Figg, J. W., Royal Society of Chemistry, Cambridge SCI, pp. 115-123.
- [21] Polder, R. (2000) Test methods for on site measurement of resistivity of concrete, *Materials and Structures*, vol. 33, pp. 603-611.
- [22] McCarter, W. J., Garvi, S. (1989) Dependence of electrical impedance of cement-based materials on their moisture condition, *J. Phys.D. Appl. Phys.*, 22, pp. 1773-1776.
- [23] Christensen, B., Mason, T., Jennings, H. (1992), Influence of silica fume on the early hydration of portland cements using impedance spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.* vol. 75, nº 4, pp. 939-945.
- [24] Christensen, B., Coverdale, R. T., Olson, R., Ford, S., Garboczi, E., Jennings, H., Mason, T. (1994), Impedance spectroscopy of hydrating cement-based materials: measurement, interpretation and application, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (11) pp. 2789-2804.
- [25] Elsener, B. (1995) Corrosion rate on reinforced concrete structures determined by electrochemical methods, *Materials Science Forum*, vols. 192-194, pp. 857-866.
- [26] Gu, P., Xie, P., Beaudoin, J. (1995) Some applications of AC impedance spectroscopy in cement research, *Cement, Concrete and Aggregates*, CCAGDP, vol. 17, nº 2, pp. 113-118.
- [27] Crespo, L. (1996) *Estudio de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica Aplicada al Sistema Acero/Hormigon. Comportamiento del Hormigon como Dielectrico*, Tese apresentada à Faculdade de Ciências da Universidade Autónoma de Madrid para a obtenção do grau de Doutor em Ciências Físicas.
- [28] Buerchler, D., Elsener, B., Boehni, H. (1996) Electrical resistivity and dielectric properties of hardened cement paste and mortar, *Electrical Based Microstructural Characterization, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 411, Boston, pp. 407-412.

- [29] Gu, P., Xie, P., Fu, Y., Beaudoin, J. J. (1994) A C. Impedance phenomena in hydrating cement systems: the drying - rewetting process, *Cement and Concrete Research*, vol. 24, pp. 89-91.
- [30] Millard, S. G. (1991) Reinforced concrete resistivity measurement techniques, *Proc. Instn Civ. Engrs.*, Part 2, 91, pp. 71-88.
- [31] McCarter, W. J., Forde, M., C., Whittington, H., W. (1981) Resistivity characteristics of concrete, *Proc. Instn Civ. Engrs*, Part 2, 71, pp. 107-117.
- [32] Raupach, M. (1997) Effect of temperature on chloride induce steel corrosion in concrete, *Proc. Eurocorr'97*, 22-25 Set, Trondheim.
- [33] Whittington, H., McCarter, J., Forde, M. (1981) The conduction of electricity through concrete, *Magazine of concrete research*, vol. 33, nº 114, pp. 48-60.
- [34] Hope, B., Ip, A. (1985) Corrosion and electrical impedance in concrete, *Cement and Concrete Research*, vol. 15, pp. 525-534.
- [35] Elkey, W., Sellevold, E. (1995) Electrical resistivity of concrete, *Proc. of the Nordic Seminar*, Lund, 1-2 Fevereiro, pp. 303-334.
- [36] Reza, F., Batson, G., Yamamuro, J. Lee, J. (2001) Volume electrical resistivity of carbon fiber cement composites, *ACI Materials Journal*, Janeiro-Fevereiro, pp. 25-35.
- [37] Scheissl, P., Weydert (1997) Limitation of the water content of concrete as a repair method for reinforcement corrosion in carbonated concrete, *Durability of concrete*, 4th CANMET/ACI international conference, Sydney, pp. 519-533.
- [38] Vaz Pereira, E., Monitorização da corrosão no betão armado, tese submetida à FCUL para obtenção do grau de Doutor, Lisboa, 2004.

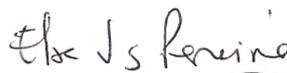
VISTOS

A CHEFE DO NÚCLEO DE MATERIAIS
METÁLICOS



Maria Manuela Salta
Investigadora Coordenadora

AUTORIA



Elsa Vaz Pereira
Investigadora Auxiliar

A DIRECTORA DO DEPARTAMENTO DE
MATERIAIS



Adélia Rocha
Investigadora Coordenadora

João Tiago dos Santos
Estagiário

