INTERCORR2008_293

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação da estabilidade eletroquímica de barras de aço carbono em concreto carbonatado

José Luis Serra Ribeiro[1], Sílvia M. S. Selmo[2]

Abstract

This paper reports on a research about repairs on corroded carbon steel bars in concrete structures. The aim was to evaluate the electrochemical stability of non-corroded steel bars category CA 50 in a carbonated Portland cement concrete (f_{ck} 25 MPa and water/cement ratio 0.60 kg/kg). The study involved 13 similar prismatic cells of this material and a 14th of non-carbonated concrete cell (as reference), with two bars in each medium. Hydration time of the concrete was over two years. In the tests the cells were immersed for a period between 14 and 21 days in individual tanks in a specific aqueous saline solution. The main electrochemical techniques to analyze the steel / concrete interface were electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and measurements of potential and current stability between the bars in each cell, by using a zero-resistance ammeter (ZRA). In 10 out of the 13 pairs monitored, the coupling current stabilized at 24 h resulted in a level within or very close to the critical band of 0.1 μA/cm^2 to 0.2 μA/cm^2, which confirms the non-passivity state of the bars. The Nyquist Diagrams of the 13 despassivated bars in carbonated concrete were very similar as expected, only the passivated bar have shown differences on the spectrogram, both low and high frequency.

Resumo

Este trabalho faz parte de pesquisa sobre reparos de barras de aço carbono corroídas, em estruturas de concreto. O objetivo aqui foi avaliar a estabilidade eletroquímica de barras íntegras de aço CA 50, em um concreto carbonatado de cimento Portland (f_{ck} 25 MPa e relação água/cimento 0,60 kg/kg). O estudo envolveu 13 células prismáticas iguais deste material e uma 14ª de concreto não carbonatado (como referência), com duas barras imersas em cada meio. A idade de hidratação do concreto era superior a dois anos. Os ensaios foram realizados entre 14 e 21 dias de imersão das células em cubas individuais. As principais técnicas eletroquímicas para análise da interface aço/concreto foram espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e medidas de estabilidade de potencial e corrente entre as barras de cada célula, usando-se um amperímetro de resistência nula (ZRA). Em 10 dos 13 pares monitorados, a corrente de acoplamento entre as barras imersas no mesmo meio (concreto carbonatado), estabilizada a 24 h, resultou em patamar dentro ou muito próximo à faixa de 0,1 μA/cm^2 a 0,2 μA/cm^2. Os Diagramas de Nyquist de 13 barras despassivadas, no concreto carbonatado, foram muito semelhantes e, apenas a barra passivada apresentou diferenças no espectrograma, tanto na alta como na baixa freqüência.

Palavras-chave: concreto, argamassa de reparo, corrosão de armaduras, macrocélula de corrosão, ZRA, EIS.

1 Doutorando, Eng. Civil - DEP. DE ENGENHARIA DE CONSTRUÇÃO CIVIL DA ESCOLA POLITÉCNICA DA USP.
2 Prof ª Dr ª, Eng. Civil - DEP. DE ENGENHARIA DE CONSTRUÇÃO CIVIL DA ESCOLA POLITÉCNICA DA USP.

Introdução

A eficiência da recuperação de estruturas de concreto com corrosão de armaduras, por reparos localizados, requer critérios acerca da estabilidade eletroquímica na interface "aço-concreto/reparo", dado que nessa região é possível se estabelecer um novo processo corrosivo por ação de macrocélulas, principalmente em presença de íons agressivos, como cloretos. Este é o consenso de especialistas no tema, como Mailvaganam [1], Figueiredo [2], Emmons *et al.* [3], Helene [4], Nepomuceno [5], entre outros.

Todavia, as normas técnicas no campo do reparo de armaduras em concreto apenas estão elaboradas em países mais desenvolvidos. Esta pesquisa procura colaborar neste sentido e foi iniciada por Medeiros [6], tratando-se aqui do estudo de macrocélulas, como projeto de tese do autor principal deste artigo [7]. O objetivo principal deste artigo é avaliar os potenciais e correntes de acoplamento das barras de aço integralmente imersas em concreto carbonatado. O estudo ocorreu de forma concomitante à caracterização de barras imersas em argamassas de reparo não carbonatadas, conforme o outro artigo destes autores [8], e um terceiro, neste evento, para as medidas de potencial e corrente de acoplamento das barras imersas em meios diferentes (argamassa e concreto carbonatado) [9].

1. A corrosão em reparos localizados de estruturas de concreto e pesquisas relacionadas

O aço carbono corrói em velocidade desprezível, quando está no interior de concretos de cimento Portland, de boa qualidade, pois é um meio de pH acima de 12,5 e que leva à formação de uma película passiva na superfície do aço. Porém, a passivação pode ser comprometida por meio da carbonatação do concreto ou pela contaminação da solução de poro por ânions agressivos, como cloretos.

Ocorrida a despassivação, a corrosão do aço no concreto passa a ser controlada, principalmente, pelas diferenças de potencial eletroquímico entre áreas adjacentes do sistema aço/concreto, pela disponibilidade de umidade e de oxigênio e pela resistividade do sistema.

Os reparos localizados em estruturas de concreto com corrosão produzem mudanças nas características eletroquímicas do meio que envolve o aço, em relação ao concreto original. Desse modo, os reparos localizados podem levar ao surgimento de macrocélulas de corrosão. Uma abordagem teórica a este respeito pode ser consultada em [10] e [11].

As pesquisas específicas sobre a formação de macrocélulas em reparos localizados ainda são poucas e se iniciaram na década de 80. Na década de 90, os estudos se concentraram em concretos contaminados por cloretos, onde a eficiência dessa tecnologia é questionável, mas atrativa, pelo menor custo por metro quadrado.

O programa experimental a seguir descrito é etapa inicial de tese [7], que deve aprofundar conhecimentos e critérios para medidas de estabilidade eletroquímica do aço em reparos localizados em estruturas de concreto com corrosão por ação simultânea de carbonatação e umidade.

2. Programa experimental

2.1 *Geometria das células, concreto carbonatado estudado e idade de ensaio*

Foram utilizadas células mistas prismáticas de 6 cm x 6 cm x 12 cm (Figura 1), projetadas em [6], como método simplificado para investigar os efeitos eletroquímicos de reparos localizados de argamassa em armaduras com corrosão, em estruturas com concreto

carbonatado. Cada célula de corrosão contém quatro eletrodos de aço-carbono CA 50, diâmetro 6,3 mm e foram cortadas com comprimento de 15 cm, sendo duas barras imersas na argamassa e outras duas em concreto carbonatado. O procedimento de limpeza das barras foi o da ASTM G1/90, e em seguida as barras tiveram um fio soldado na sua extremidade, para interconexões no decorrer do estudo. Aplicou-se uma tinta epoxídica com alcatrão de hulha, de modo a delimitar a área teórica de exposição da barra a 5,6 cm^2, correspondente a 3 cm de extensão de aço sem proteção.

O concreto aqui analisado foi dosado e produzido em [6] e compôs a semicélula mista da Figura 1. Tomou-se como referência uma célula homogênea e integral de concreto não-carbonatado. A proporção do concreto foi de 1 : 2,24 : 3,12 (cimento, areia, brita, em massa), com relação água/cimento igual a 0,60 kg/kg, e o cimento empregado foi do tipo CPII-F 32. Por metodologia análoga à descrita em [6], cada semicélula de concreto foi submetida a uma carbonatação acelerada completa, antes da moldagem final das células com as argamassas de reparo. Devido à instabilidade eletroquímica das argamassas integrantes das células mistas, nas primeiras idades de hidratação, as células foram deixadas em repouso por longo prazo, em câmara seca (UR = 50% $\pm$ 5% e 23°C $\pm$ 2°C) desde três dias após a sua moldagem.

A idade de hidratação dos concretos e argamassas, por ocasião deste trabalho, era superior a dois anos. Ao serem retiradas da câmara seca, as células foram imersas em cubas individuais com solução aquosa salinizada específica[1] de cada tipo de célula.

As argamassas de reparo aqui empregadas, analisadas comparativamente ao concreto carbonatado no item 3, foram caracterizadas em [6], conforme resumido em [9] e [12] e passaram por monitoração eletroquímica simultânea e similar a deste concreto, segundo análise em [8].

2.2 *Ensaios eletroquímicos realizados*

Os ensaios eletroquímicos ocorreram entre 14 e 21 dias de imersão das células nas cubas com a solução mencionada. Inicialmente, foi medido o potencial de circuito aberto das duas barras imersas em concreto carbonatado de cada célula e foi considerada a leitura inicial, em geral, conferida por 30 min de monitoração. Foram, então, conectadas as barras da mesma célula imersas em concreto carbonatado e registrados o potencial e corrente por meio de um amperímetro de resistência nula, durante 24 horas. Em seguida, as barras foram desconectadas. Transcorridos mais três dias, as barras foram submetidas à espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

A monitoração das curvas de potencial e corrente foi feita por meio de um AutoZRA, da ACM Instruments, e utilizou-se um eletrodo de platina de referência (B 35-XM120, Radiometer Köpenhagen). O potenciostato, para a análise da EIS, foi o modelo 283 da EG&G – PAR, com um Lock-in Analyzer modelo 5210 EC, operados pelo software Power Sine. Na EIS, o sinal foi de $\pm$ 10 mV vs. E_{corr}. Iniciou-se em 120 kHz e varreu-se o espectro até 10 mHz, com o registro de 10 pontos por década. A EIS foi realizada para a configuração de dois eletrodos, servindo o contra-eletrodo (chapa de aço inox de 6 cm x 12 cm) ao mesmo tempo como referência, em cabo direto de conexão ao potenciostato.

3. Resultados e discussão da monitoração eletroquímica para as semi-células de concreto carbonatado

3.1 *Medidas do potencial de corrosão inicial das barras e do potencial de acoplamento*

Os potenciais de circuito aberto inicialmente registrados, antes do acoplamento das barras em cada célula de concreto carbonatado constam na Figura 2. Para as 13 comparações lá

[1] Solução resultante da imersão de célula idêntica em água destilada, por sete dias.

apresentadas entre as duas barras imersas no concreto carbonatado de cada célula mista, não há diferenças superiores a 50 mV.

As curvas de potencial de acoplamento dessas barras constam nos gráficos reunidos na Figura 4 e na Figura 5. Na Figura 3, estão resumidos os potenciais de acoplamento para os valores de 6 h e 24 h de monitoração após a conexão dessas barras e verifica-se que são muito próximos. Pelas curvas apresentadas, pode-se concluir que, já nos primeiros minutos de conexão dessas barras, houve o estabelecimento de equilíbrio de potencial entre as mesmas, com oscilação inferior a 50 mV, e isto apenas não ocorreu para duas das 13 células, em que o prazo foi da ordem de 30 min. Houve menor variação nas curvas de decaimento de potencial de acoplamento de barras, no concreto, comparadas às curvas obtidas para as barras em argamassas não carbonatadas, conforme dados em [8].

Agora retornando à Figura 2, verifica-se que os potenciais de acoplamento para seis dos 13 pares de barras monitorados em concreto carbonatado se estabilizaram nitidamente fora dos valores dos potenciais isolados, medidos antes da conexão das barras irmãs, e outros três ficaram também externos, mas bem próximos a esses limites. Quadro semelhante ocorreu quando se estudaram as barras passivadas e imersas nas argamassas não carbonatadas, de cada célula, conforme dados em [8].

3.2 *Medidas das correntes de acoplamento*

As correntes de acoplamento plotadas *versus* tempo, para os 13 pares de barras acoplados nas células de concreto carbonatado e na célula de concreto de referência constam na Figura 4 e na Figura 5. De forma semelhante ao que se mediu para as barras passivadas em argamassas em [8], pôde-se observar que o prazo de 6 h de monitoração foi suficiente para prever os valores subseqüentes de corrente, registrados entre 18 e 24 h, sendo isto ainda melhor avaliado pela comparação numérica do valor às 6 horas com o valor às 24 h, para os quatorze pares testados (Figura 3 e Figura 6).

A estabilização do patamar de corrente de acoplamento foi mais lenta no concreto carbonatado, para sete dos pares testados, em relação ao respectivo par na argamassa e isto, possivelmente, se deve a diferenças de porosidade e permeabilidade que caberiam ser melhor investigadas.

Para 10 dos 13 pares de barras, a estabilização da corrente de acoplamento ocorreu em patamar de intensidade dentro ou muito próxima da faixa limite de 0,1 a 0,2 $\mu A/cm^2$, considerada crítica para a corrosão do aço no concreto armado [13]. As curvas de estabilização de corrente nas barras em concreto carbonatado se estabilizaram em prazos mais longos do que as curvas de decaimento de potencial. Os três pares de barras com correntes de acoplamento estabilizadas em níveis mais baixos (em AI-5; AI-6 e APO-1) tiveram as curvas de corrente de acoplamento com menor decaimento inicial e estabilização mais rápida.

3.3 *Comparação das correntes de acoplamento estabilizadas para os pares de barras em concreto e argamassa de cada célula mista*

A Figura 7 compara as correntes de acoplamento estabilizadas às 24 horas, para os pares de barras imersas e monitoradas separadamente, em concreto carbonatado e nas argamassas não carbonatadas, que dão os nomes às células. Pela análise resumida, por meio da Figura 7, pode-se observar que apenas sete dos 13 pares de barras em argamassas não carbonatadas apresentaram corrente de acoplamento estabilizada em patamar inferior ao registrado para o par adjacente, em concreto carbonatado. Essas células foram AI-1, AI-3, AI-5, APO-1, APO-2, APO-3, APO-6. Essas argamassas de sigla AI têm níveis de permeabilidade extremos presumidos a partir das medidas de carbonatação acelerada, de porosidade e absorção de água,

analisados em [6, 9, 12]. Já as três primeiras argamassas tipo APO citadas representam as argamassas feitas com o mesmo cimento do concreto carbonatado (CP II-F 32), mas com composições diferenciadas quanto à presença e ao tipo de resina.

3.4 *Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)*

Os resultados da monitoração de uma barra, em cada semicélula de concreto carbonatado, pela EIS estão ilustrados em conjunto na Figura 8 e Figura 9.

Como esperado, os Diagramas de Nyquist de 13 barras despassivadas, em concreto carbonatado, foram muito semelhantes, e apenas a barra passivada no concreto de referência apresentou diferença mais acentuada no espectrograma, tanto na alta como na baixa freqüência. As diferenças qualitativas nos espectrogramas e a serem apontadas, para o caso da barra passivada no concreto não carbonatado, de referência, são as seguintes:

- a resistência ôhmica na alta freqüência, atribuída ao efeito da camada de concreto não carbonatada assumiu valor nitidamente inferior às outras 13 medidas registradas no mesmo intervalo de freqüência, para as barras no concreto carbonatado. Isto indica o efeito da carbonatação no aumento da resistência ôhmica do concreto, mesmo em meio saturado;
- na região de baixa freqüência da barra passivada, verificou-se que a impedância foi muito maior e expressiva para essa barra, do que para as outras 13 barras imersas no concreto carbonatado, confirmando o seu diferencial de passivação.

4 Considerações finais

Os resultados da monitoração do acoplamento de 13 pares de barras semelhantes, imersas em concreto carbonatado, nas células deste estudo, são indicativos de que os fenômenos de estabilização de potencial podem ocorrer em patamar fora dos valores medidos para as barras isoladas.

Pela análise da estabilização das medidas de corrente de acoplamento para um período de 24 h, pode-se observar que o prazo de 6 horas de monitoração foi suficiente para prever os valores subseqüentes registrados às 24 h. Observaram-se prazos bem menores, para a estabilização do potencial de acoplamento.

As correntes de acoplamento dos 13 pares de barras imersos em concreto carbonatado ficaram inferiores ou dentro da faixa de densidade de corrente crítica para a corrosão do aço no concreto armado (0,1 a 0,2 $\mu A/cm^2$).

A continuidade do desenvolvimento da metodologia apresentada neste trabalho está publicada em [9].

Agradecimentos

Ao colega Marcelo Henrique Farias de Medeiros e à estagiária Patrícia Castanho Galeni, pela caracterização inicial das argamassas e preparo dos corpos-de-prova testados neste trabalho (Processo FAPESP n º 2000/04672-3). Ao Prof. Dr. Paulo Helene pelo apoio a este trabalho, através do Projeto Temático FAPESP nº 2003/01729-2.

5 Referências

[1] MAILVAGANAM N. P. Reparo e reabilitação do concreto: aspectos e tendências. **e-MAT - Revista de Ciência e Tecnologia de Materiais de Construção Civil**, v. 1, n. 1, 2004.

[2] FIGUEIREDO, E.J.P. Avaliação do Desempenho de Revestimentos para Proteção da Armadura Contra a Corrosão Através de Técnicas Eletroquímicas- contribuição ao estudo de reparo de estruturas de concreto armado. 1994. 423 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

[3] EMMONS, P.H.; VAYSBURD, A.M.; MCDONALD, J.E. A Rational Approach to Durable Concrete Repairs, **Concrete International**, v. 16, n. 3, p. 42-49, 1993.

[4] HELENE, P.R.L. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. 1993. 231 p. Tese (Livre docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

[5] NEPOMUCENO, A.A. **Comportamiento de morteros de reparación frente a la carbonatación y la penetración de cloruros en estructuras de hormigón armado dañadas por corrosión de armaduras - Estudio mediante la resistencia de polarización**. 1992. 371 p. Tese (Doutorado) – Escuela Tecnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politecnica de Madrid, Espanha.

[6] MEDEIROS, M.H.F. **Estruturas de Concreto com corrosão de Armaduras por Carbonatação: Comparação de Argamassas de reparo quanto à Proteção do Aço**. 2002. 193 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

[7] RIBEIRO, J.L.S. **Formação de Macrocélulas de Corrosão em Reparo de Armaduras de Estruturas de Concreto Armado**. 2005. 156 p. Projeto de Pesquisa (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

[8] RIBEIRO, J.L.S. ; SELMO, S.M.S. . Avaliação da estabilidade eletroquímica de barras de aço carbono em argamassas de reparo. In: Congresso Latino-americano de Corrosão, 2006, Fortaleza. **Anais...** Rio de Janeiro: ABRACO - Associação Brasileira de Corrosão, 2006.

[9] RIBEIRO, J.L.S. ; SELMO, S.M.S. Avaliação da estabilidade eletroquímica de barras de aço carbono em macrocélulas configuradas por concreto carbonatado e argamassas de reparo. In: 2nd International Corrosion Meeting, 2008, Recife. **Anais...** Rio de Janeiro: ABRACO - Associação Brasileira de Corrosão, 2008.

[10] RIBEIRO, J.L.S.; SELMO, S.M.S.; PANOSSIAN, Z. Sistemas de reparo de estruturas de concreto com corrosão de armaduras por carbonatação – Parte 1. **Corrosão & Proteção**. n. 18, p. 20-24, Nov/Dez 2007.

[11] RIBEIRO, J.L.S.; SELMO, S.M.S.; PANOSSIAN, Z. Sistemas de reparo de estruturas de concreto com corrosão de armaduras por carbonatação – Parte 2. **Corrosão & Proteção**. n. 19, p. 28-29, Jan/Fev 2008.

[12] MEDEIROS, M.H.F.; SELMO, S.M.S. **Estruturas de concreto com corrosão de armaduras por carbonato: comparação de argamassas de reparo quanto à proteção do aço**. São Paulo: EPUSP, 2003. 21 p. (Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. Departamento de Engenharia de Construção Civil, BT/ PCC/344).

[13] ALONSO, C.; ANDRADE, C.; GONZÁLEZ, J. A. Relation Between Resistivity and Corrosion Rates of Reinforcements in Carbonated Mortar Made with Several Cement Types. **Cement and Concrete Research,** v. 18, n. 5 p. 687-698, 1998.

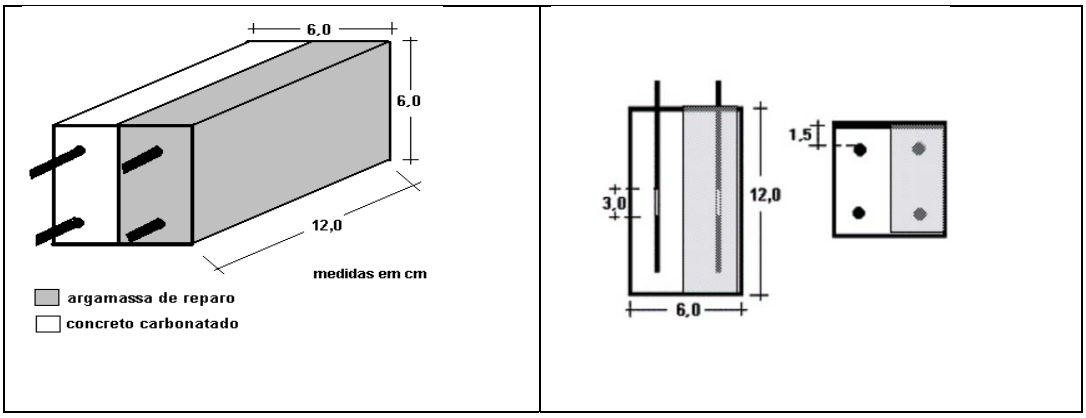


Figura 1 – Geometria e configuração da célula eletroquímica mista, de concreto e argamassa, onde há duas barras imersas em cada meio.

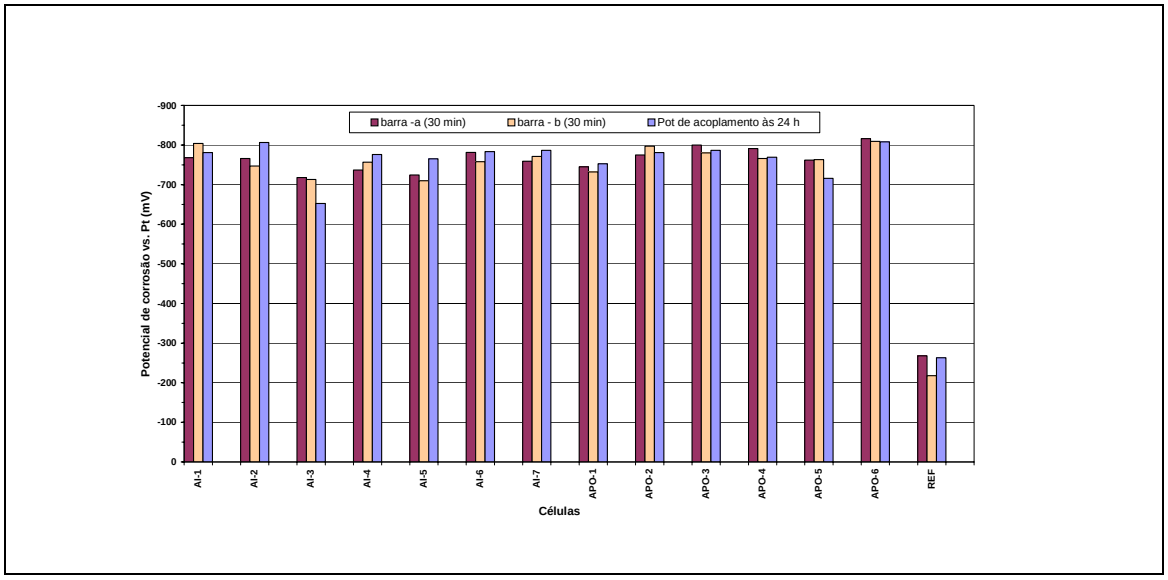


Figura 2 – Potencial de circuito aberto antes da conexão e ao final de 24 h de acoplamento das barras imersas em concreto carbonatado (REF = não-carbonatado).

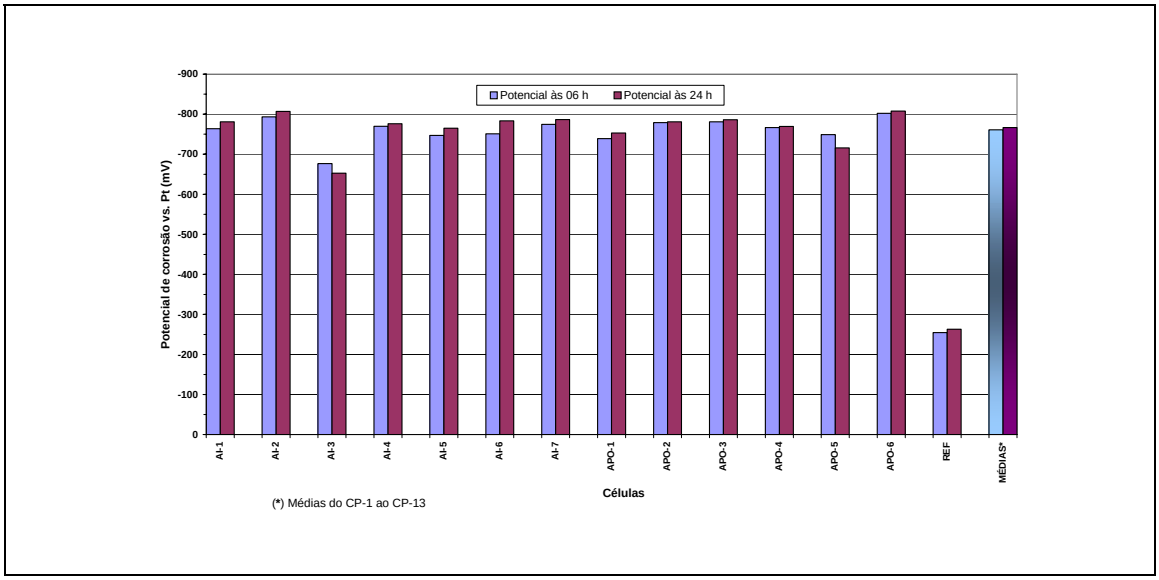


Figura 3 – Potenciais de acoplamento dos pares das barras imersas em concreto carbonatado, nas células mistas às 6 h e 24 h de monitoração (REF = não-carbonatado)..

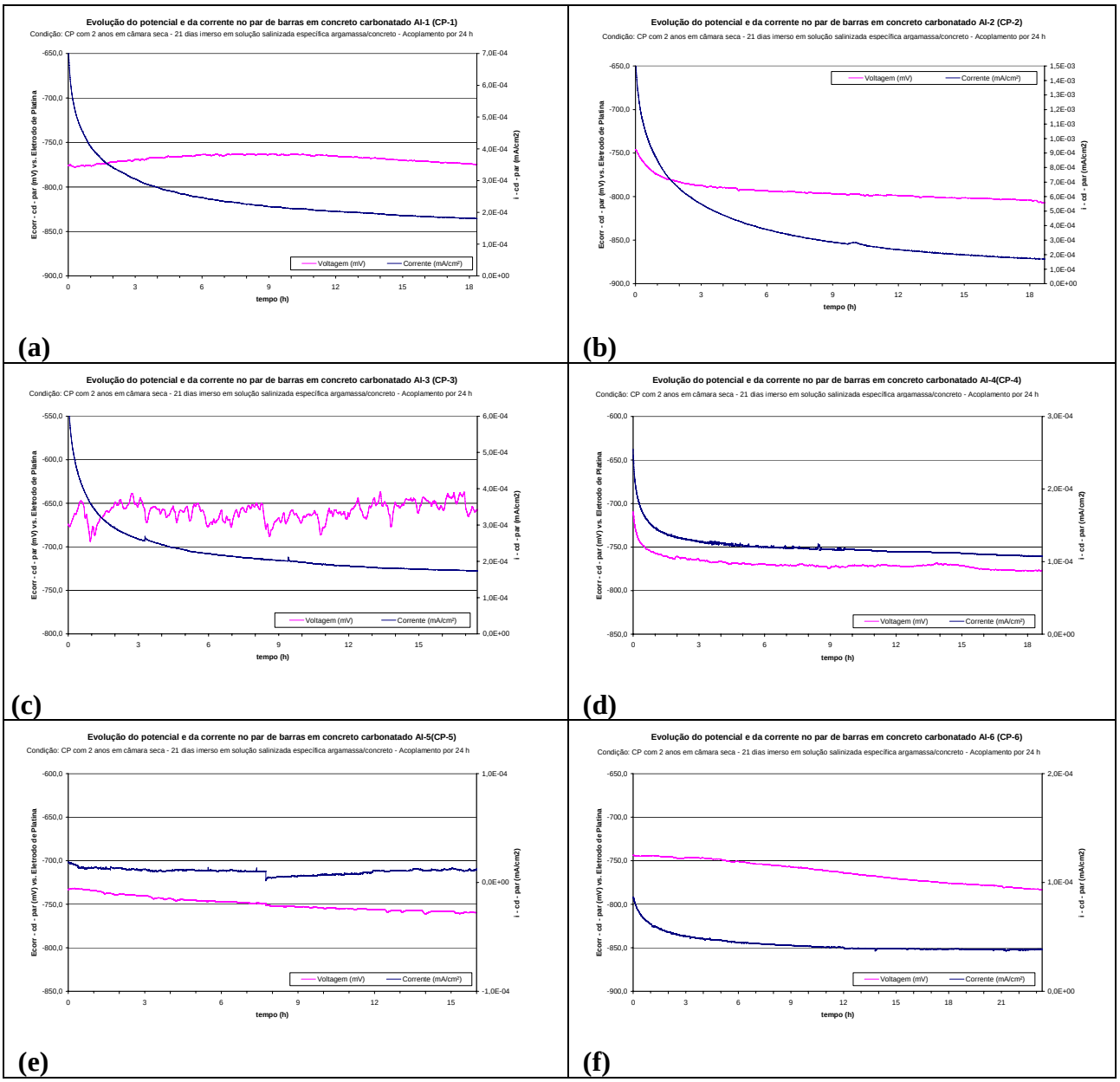
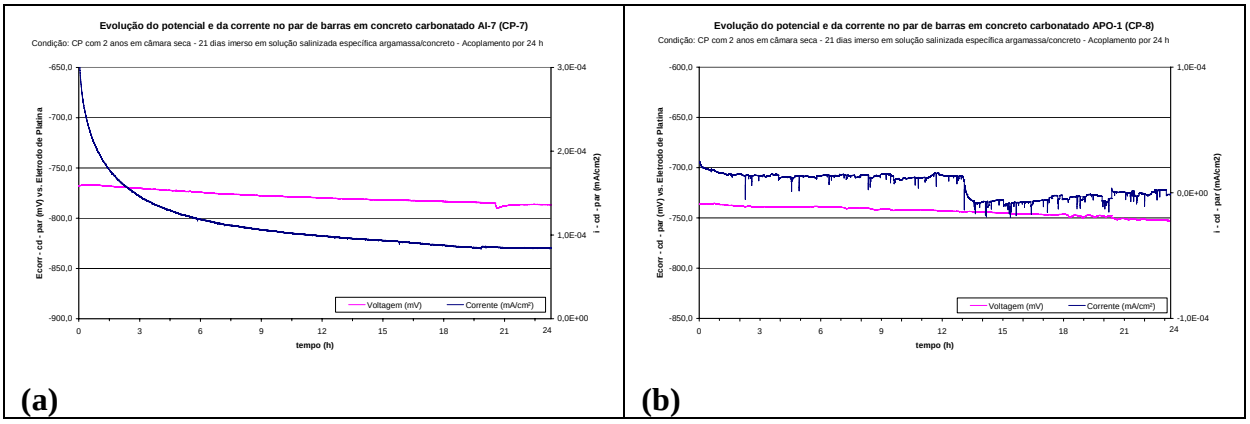


Figura 4 – Curvas de monitoração do potencial e da densidade de corrente de acoplamento das barras em concretos carbonatados, nas células mistas identificadas por AI-1, AI-2, AI-3, AI-4,AI-5 e AI-6 – gráficos (a), (b), (c), (d), (e) e (f), respectivamente.



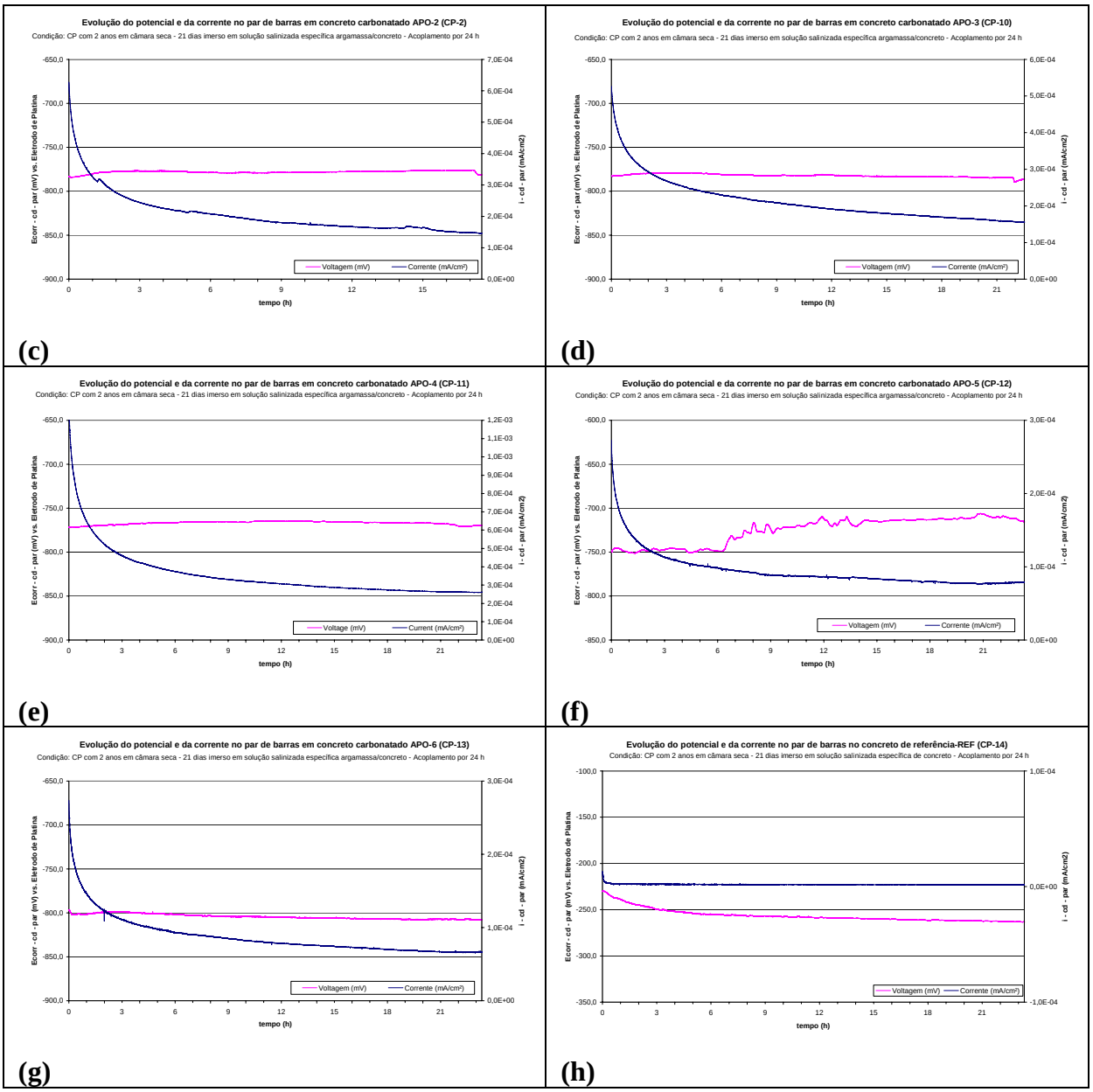


Figura 5 – Curvas de monitoração do potencial e da densidade de corrente de acoplamento das barras em concretos carbonatados, nas células mistas identificadas por AI-7, APO-1, APO-2, APO-3, APO-4, APO-5, APO-6 e REF (não-carbonatado). – gráficos (**a**), (**b**), (**c**), (**d**), (**e**), (**f**), (**g**) e (**h**), respectivamente.

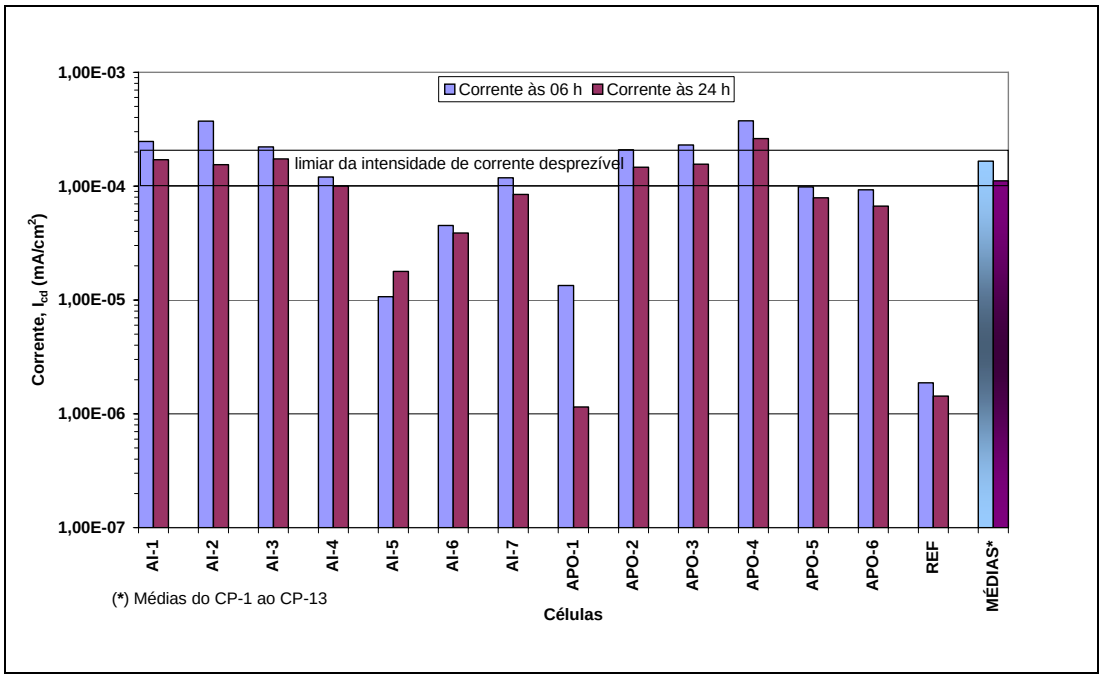


Figura 6 – Densidades de corrente de acoplamento dos pares das barras imersas em concretos carbonatados, nas células mistas, para prazos de monitoração de 6 h e de 24 h (REF = não-carbonatado).

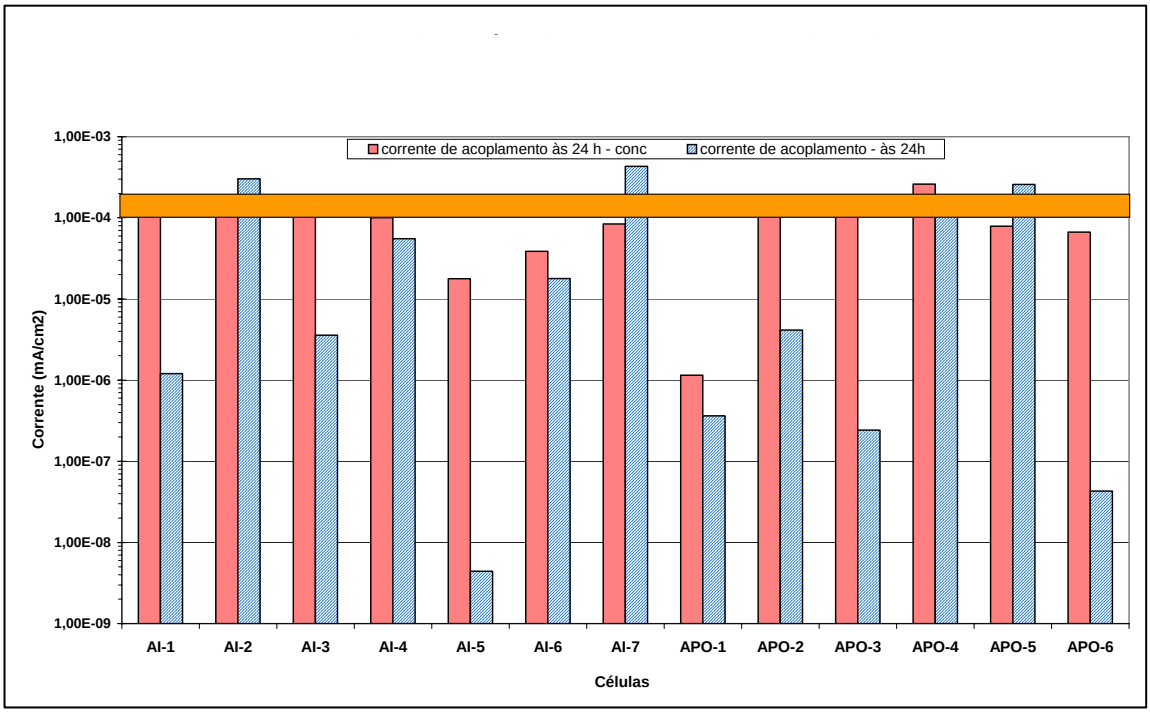


Figura 7 – Comparação das densidades de corrente de acoplamento dos pares de barras imersas no mesmo meio, concreto carbonatado e argamassas não carbonatadas, das células mistas, para prazo de monitoração de 24 h.

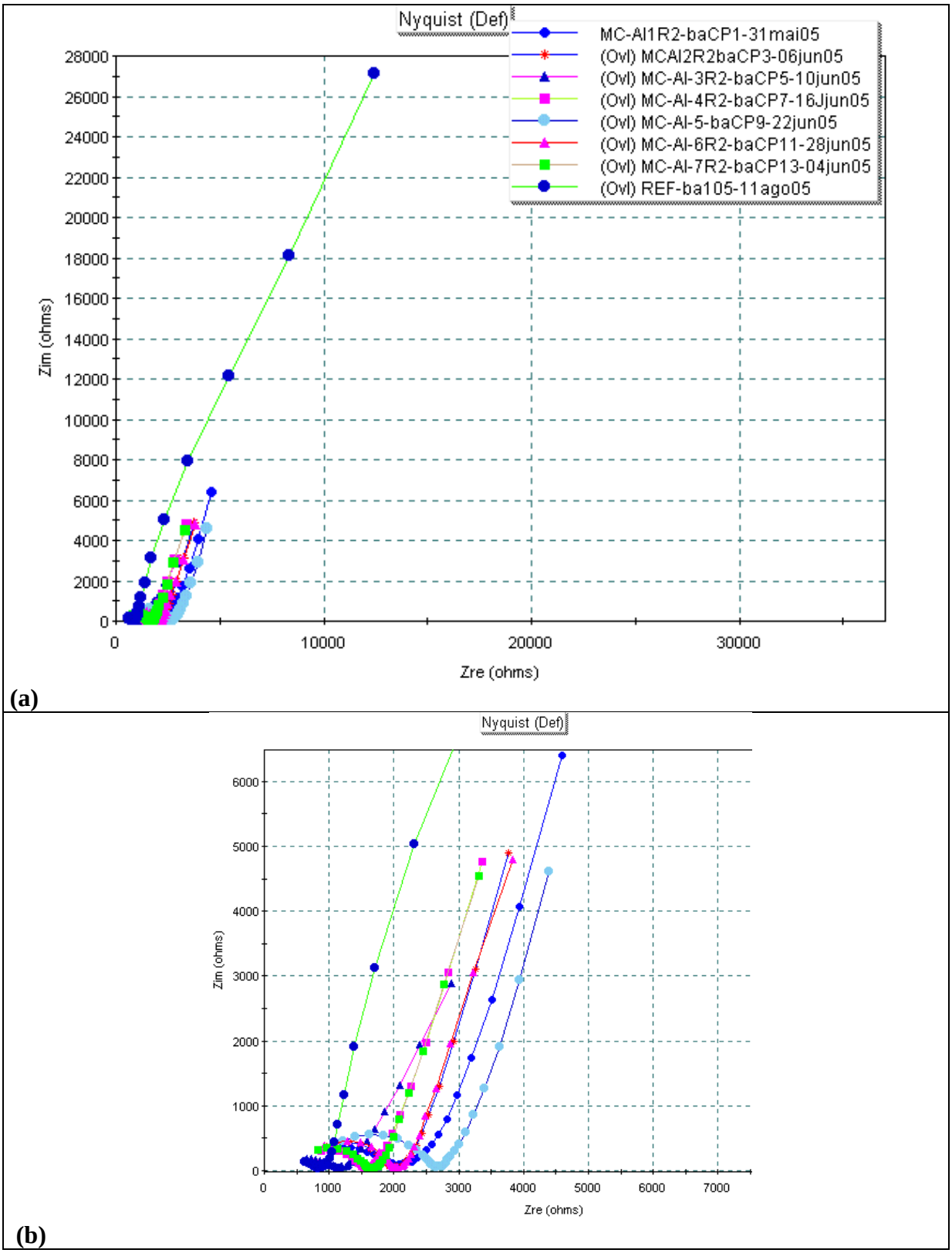


Figura 8 – Diagrama de Nyquist de uma das barras imersas em concreto carbonatado, nas sete células mistas de argamassas industrializadas (MC-AI-1 até MC-AI-7), e de barra de referência, em concreto não carbonatado (REF). O gráfico **(b)** é ampliação do gráfico **(a)** na alta freqüência.

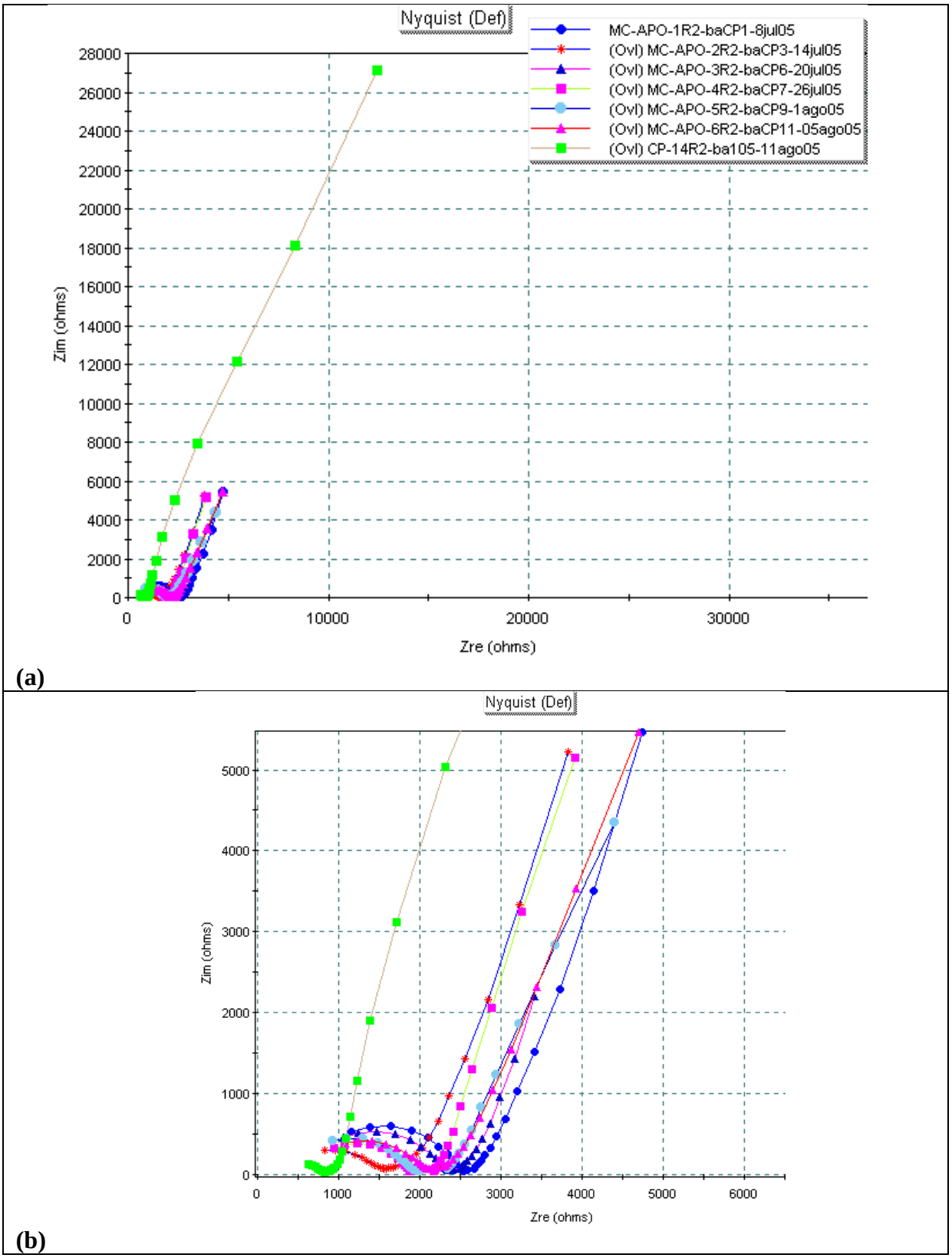


Figura 9 – Diagrama de Nyquist de uma das barras imersas em concreto carbonatado, nas sete células mistas de argamassas preparadas no laboratório (MC-APO-1 até MC-APO-6) e de barra em referência em concreto não carbonatado (CP14-R2). O gráfico **(b)** é ampliação do gráfico **(a)** na alta freqüência.