

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

**Corrosão do aço induzida por íons cloreto:  
Avaliação da macrocélula de corrosão em concretos convencionais**  
Joseanne M. R. Dotto<sup>a</sup>, Iduvirges L. Müller<sup>b</sup>

**Abstract**

This study aimed to verify the influence of a water/cement ratio ( $w/c = 0.40, 0.50$  and  $0.70$ ) on the corrosion potential of the anode ( $E_{\text{corr}}^A$ ), the cathode ( $E_{\text{corr}}^C$ ) and galvanic current density ( $i_g$ ) of the macrocell. An experiment was set where a bar with active corrosion (steel embedded in concrete with chloride ions) was connected to another bar passivated (steel embedded in concrete without chloride ions). The results showed that when the concrete of all  $w/c$  ratios were left in the laboratory (in air) the  $i_g$  reached an average value of  $41 \text{ nA.cm}^{-2}$ . At this level of exposure, there was no clear influence of  $w/c$  ratio on the values of  $i_g$ . At the beginning of the partial immersion, the decrease in  $w/c$  ratio of  $0.70$  to  $0.40$  provided reduction in  $i_g$ , showing that the quality of concrete influences the macrocells, being driven by the difference of potential ( $E_{\text{corr}}^A - E_{\text{corr}}^C$ ).

**Keywords:** corrosion, macrocells, concrete durability.

**Resumo**

Neste estudo objetivou-se verificar a influência das relações água/cimento ( $a/c = 0,40; 0,50$  e  $0,70$ ) no potencial de corrosão do anodo ( $E_{\text{corr}}^A$ ), do cátodo ( $E_{\text{corr}}^C$ ) e na densidade de corrente galvânica ( $i_g$ ) da macrocélula. Para isso foi montado um experimento onde uma barra com corrosão ativa (aço embutido no concreto com íons cloreto) foi conectada a outra passivada (aço embutido no concreto sem íons cloreto). Os resultados demonstraram que quando os concretos de todas as relações  $a/c$  foram deixados no ambiente do laboratório (ao ar) as  $i_g$  atingiram um valor médio de  $41 \text{ nA.cm}^{-2}$ . Nesta condição de exposição, não houve influência clara da relação  $a/c$  nos valores das  $i_g$ . No início do período de imersão parcial, a diminuição da relação  $a/c$  de  $0,70$  para  $0,40$  proporcionou redução nas  $i_g$ , evidenciando que a qualidade do concreto influencia a macrocélula, sendo impulsionado pela diferença dos potenciais ( $E_{\text{corr}}^A - E_{\text{corr}}^C$ ).

**Palavras-chave:** corrosão, macrocélula, durabilidade do concreto.

<sup>a</sup> Doutora, Engenheira Civil, Prof<sup>a</sup> Adjunta da Universidade Federal de Santa Maria

<sup>b</sup> Doutora, Engenheira Elétrica, Prof<sup>a</sup> Titular Aposentada da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## Introdução

O processo de corrosão induzido por íons cloreto ou carbonatação no sistema aço-concreto pode ocorrer de formas diferentes (1): como microcélulas (zonas anódicas e catódicas funcionando alternadamente na mesma barra) ou, também, pode ser impulsionado pela existência de uma macrocélula (zonas anódicas e catódicas funcionando em barras distintas). Na prática um dos modelos de macrocélula (2) consiste em armaduras colocadas externamente ficarem sujeitas a um processo de corrosão ativa enquanto que o restante da armadura, ligadas pelos estribos, permanecem passivadas. Neste caso, altas relações a/c aumentam significativamente a corrente da macrocélula (3), pois permitem concretos com maior porosidade e menor resistência ao movimento de íons entre as regiões catódicas e anódicas. Neste estudo objetivou-se quantificar as correntes galvânicas que surgem em concretos com diferentes relações a/c e determinar os parâmetros físicos e eletroquímicos que influem na macrocélulas de corrosão formada.

## Metodologia

Foi utilizado um cimento de alta resistência inicial (4) cujas características estão mostradas na Tabela 1. A determinação da composição química e a resistência à compressão foram realizadas no laboratório do Cimento Eldorado. As características físicas foram realizadas nos laboratórios da UFRGS.

**Tabela 1 – Composição química e características físico-mecânicas do cimento CP V-ARI.**

COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%)		CARACTERÍSTICAS FÍSICO-MECÂNICAS	
SiO <sub>2</sub>	19,67	Início de pega	125 min
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,01	Resíduo # 0,075mm	0,77 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,62	Resíduo # 0,045mm	1,90 %
CaO	64,02	Massa específica	3,12 g.cm <sup>-3</sup>
MgO	1,38	Superfície específica	1,08 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
SO <sub>3</sub>	3,11	Resistência à compressão	
Na <sub>2</sub> O	0,03	Idade	MPa
K <sub>2</sub> O	0,84	1 dia	24,7
Cal livre	1,36	3 dias	36,7
Perda ao fogo	3,25	7 dias	42,3
Resíduo. Insolúvel	0,45	28 dias	47,7

Os agregados utilizados foram: miúdos naturais, provenientes do rio Jacuí, lavados e peneirados na #4,8 mm e pedras britadas de origem basáltica, lavadas e peneiradas na #19 mm. A composição química e as características mecânicas do aço utilizado estão mostradas na Tabela 2 e foram determinadas no Laboratório de Análise de Produtos da Gerdau Riograndense.

Nos ensaios utilizou-se o corpo-de-prova de concreto mostrado na Figura 1, moldado em duas etapas (5) sendo que os traços experimentais dos concretos empregados estão apresentados na Tabela 3.

Na primeira etapa, moldou-se uma das metades longitudinais do corpo-de-prova, sem a adição de 2,5 % de CaCl<sub>2</sub>. Na segunda etapa, foi moldada a outra metade longitudinal, mas adicionando-se na hora da mistura 2,5 % de CaCl<sub>2</sub>, por massa de cimento, para obter-se a macrocélula de corrosão. Os

corpos-de-prova, após a desmoldagem, foram submetidos a uma cura de 7 dias em ambiente com U.R.= (80-95) % e  $T \sim 23$  °C (7), sendo depois colocados no ambiente do laboratório, isto é, num ambiente sem controle de temperatura e umidade, onde foram feitas as medidas dos potenciais de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ , segundo a ASTM C 876) (8) e das correntes galvânicas ( $I_g$ ) ao longo do tempo de avaliação.

Para a medida da intensidade e sentido da corrente galvânica ( $I_g$ ) foi utilizado um potenciostato com escalas para pequenas correntes, ligando a barra da parte com íons cloreto adicionados (ânodo) na conexão do eletrodo de trabalho do equipamento e a barra da parte sem íons cloreto (cátodo) à conexão do potenciostato para o eletrodo de referência e o contra-eletrodo curto-circuitados. Aplicando-se uma d.d.p. no potenciostato que anule a d.d.p. entre o cátodo e o ânodo, a corrente indicada no equipamento foi a corrente galvânica circulando através dos dois tramos conectados. As medidas dos potenciais de corrosão ( $E_{\text{corr}}^A$  e  $E_{\text{corr}}^C$ ) foram feitas antes da conexão dos eletrodos para a medida da  $I_g$ . Também, fez-se medidas dos  $E_{\text{corr}}$  com os eletrodos conectados para comparação com a diferença das medidas dos  $E_{\text{corr}}$  entre o ânodo ( $E_{\text{corr}}^A$ ) e o cátodo ( $E_{\text{corr}}^C$ ) antes da conexão. As medidas do potencial do ânodo e do cátodo foram realizadas utilizando-se como referência o eletrodo de calomelano saturado (ECS).

**Tabela 2 – Composição química e características mecânicas das barras de aço CA-50.**

COMPOSIÇÃO QUÍMICA										
%C	%Mn	%Si	%S	%P	%Cu	%Cr	%Ni	%Mo	%Sn	%V
0,51	1,28	0,25	0,026	0,031	0,250	0,079	0,077	0,019	0,019	0,004
CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS										
Limite de escoamento						628 MPa				
Limite de ruptura						936 MPa				
Alongamento						9,52%				



**Figura 1 - Corpo-de-prova de concreto utilizado**

**Tabela 3 – Traços experimentais em massa dos concretos utilizados.**

	Traço unitário	Abatimento médio	Consumo de

CONCRETOS	(cimento:areia:pedra) Relação a/c	$\Delta h$ (mm)*	cimento (Kg.m <sup>-3</sup> )
R4	1:1,270:2,362 a/c = 0,40	(67)	605,0
R5	1:1,918:3,038 a/c = 0,50	(59)	394,0
R7	1:3,215:4,387 a/c = 0,70	(32)	272,0

Notas: \*Abatimento segundo a ABNT-NBR 7223 (6)

Teor médio de ar incorporado adotado para o cálculo: 1,5 %

Abreviaturas utilizadas para os traços:

- aglomerante: cimento (**R** - referência);
- relação a/c: 0,40 (**4**), 0,50 (**5**) e 0,70 (**7**);

## Resultados e discussão

Os resultados médios, obtidos no ensaio de resistência à compressão para a idade de 28 dias, para os concretos com relação a/c 0,40; 0,50 e 0,70, expresso por massa de cimento, estão mostrados na Tabela 4.

**Tabela 4- Resultados médios da resistência à compressão, desvio padrão da amostra obtido de três repetições**

Concreto sem CaCl <sub>2</sub>		Concreto com CaCl <sub>2</sub>	
Relação a/c	Resistência aos 28 dias (MPa)	Relação a/c	Resistência aos 28 dias (MPa)
<b>a/c 0,40</b>	51,0 ± 5,9	<b>a/c 0,40</b>	57,4 ± 8,2
<b>a/c 0,50</b>	43,3 ± 2,4	<b>a/c 0,50</b>	45,2 ± 0,6
<b>a/c 0,70</b>	27,7 ± 1,7	<b>a/c 0,70</b>	30,4 ± 1,1

Nota: \*Resistência mecânica segundo a ABNT- NBR 5739 (9)

Os resultados mostram que a adição de CaCl<sub>2</sub> foi responsável pelo aumento da taxa de crescimento da resistência nas primeiras idades, principalmente nos concretos com mais baixa relação a/c, pois se trata de um sal acelerador de pega e endurecimento.

## Potencial de corrosão da macrocélula de corrosão

As Figuras 2, 3 e 4 mostram a evolução do potencial de corrosão para o aço embutido em concretos com relação a/c 0,40, 0,50 e 0,70.

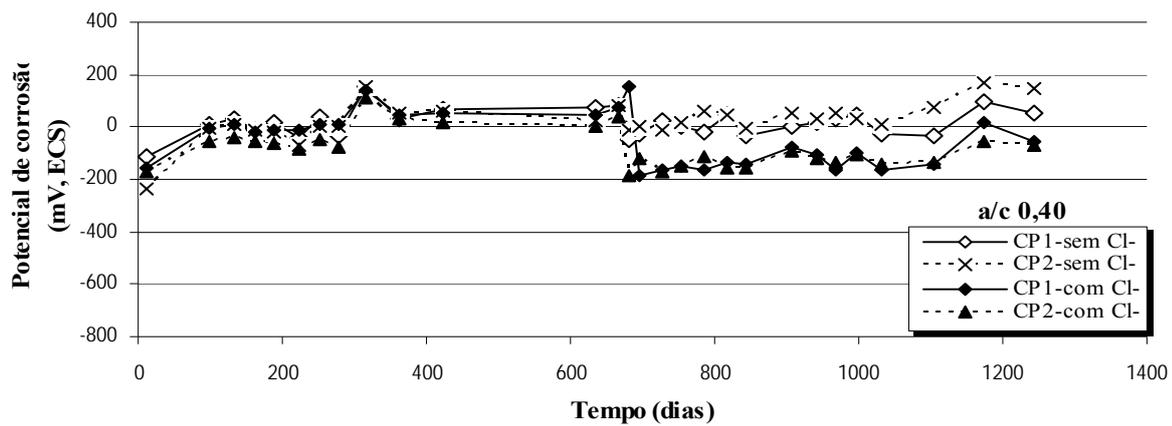


Figura 2 - Evolução do potencial de corrosão ( $E_{corr}^C$  e  $E_{corr}^A$ ) para o aço embutido nos concretos com relação a/c 0,40.

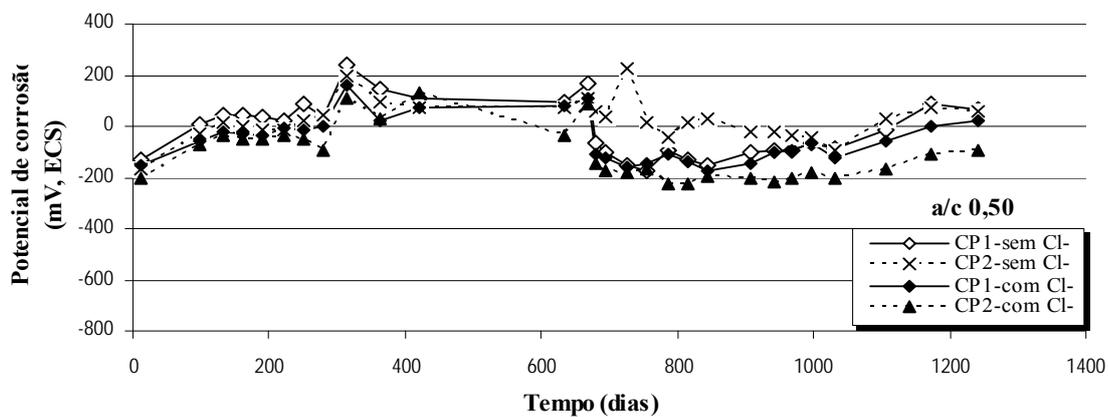


Figura 3 - Evolução do potencial de corrosão ( $E_{corr}^C$  e  $E_{corr}^A$ ) para o aço embutido nos concretos com relação a/c 0,50.

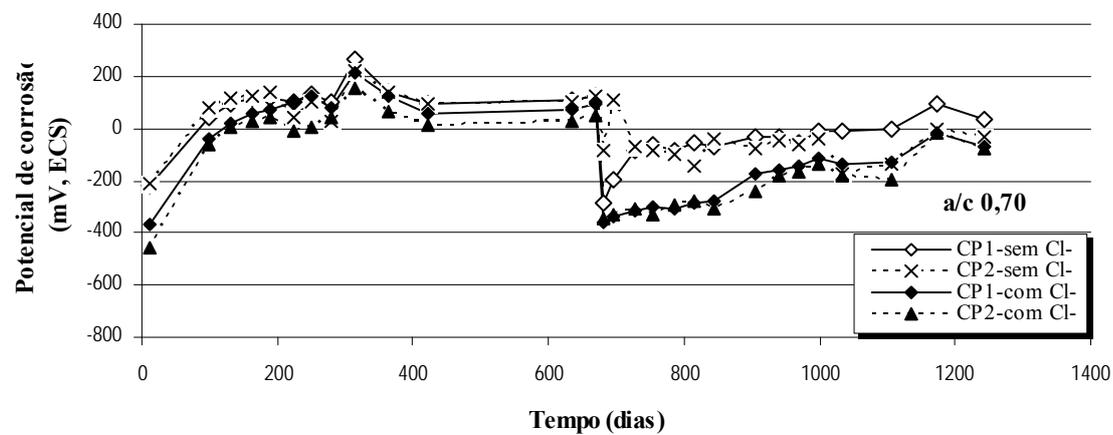


Figura 4 - Evolução do potencial de corrosão ( $E_{corr}^C$  e  $E_{corr}^A$ ) para o aço embutido nos concretos com relação a/c 0,70.

Os valores apresentados nas Figuras 2, 3 e 4 correspondem ao potencial de corrosão da parte do corpo-de-prova contaminado com  $\text{CaCl}_2$  ( $E_{\text{corr}}^{\text{A}}$ ) e da parte sem  $\text{CaCl}_2$  ( $E_{\text{corr}}^{\text{C}}$ ), em duas repetições, medidos a partir dos 12 dias da hidratação do cimento e antes da conexão dos eletrodos para a medida da corrente galvânica. Observa-se que o  $E_{\text{corr}}^{\text{A}}$  e o  $E_{\text{corr}}^{\text{C}}$  dos diversos aços embutidos nos concretos avaliados apresentaram a mesma tendência. No início do período de avaliação, os valores dos  $E_{\text{corr}}$ , tanto do provável ânodo ( $E_{\text{corr}}^{\text{A}}$ ) como do provável cátodo ( $E_{\text{corr}}^{\text{C}}$ ), apresentaram-se bastante negativos. Entretanto, os  $E_{\text{corr}}^{\text{C}}$  apresentaram-se, geralmente, com valores mais nobres do que o  $E_{\text{corr}}^{\text{A}}$ . As barras de aço embutidas nos concretos com a/c 0,70, aos 12 dias de idade, apresentaram uma diferença de cerca de  $-200$  mV (ECS) para ( $E_{\text{corr}}^{\text{A}} - E_{\text{corr}}^{\text{C}}$ ). Os aços embutidos nos concretos com relação a/c 0,50 e 0,40 apresentaram menores diferenças,  $-30$  mV (ECS) e  $-50$  mV (ECS), respectivamente. Os valores mais negativos dos  $E_{\text{corr}}^{\text{A}}$  e dos  $E_{\text{corr}}^{\text{C}}$ , observados no início do período de avaliação, devem-se a grande quantidade da água que os concretos possuem após a sua moldagem e menor resistividade.

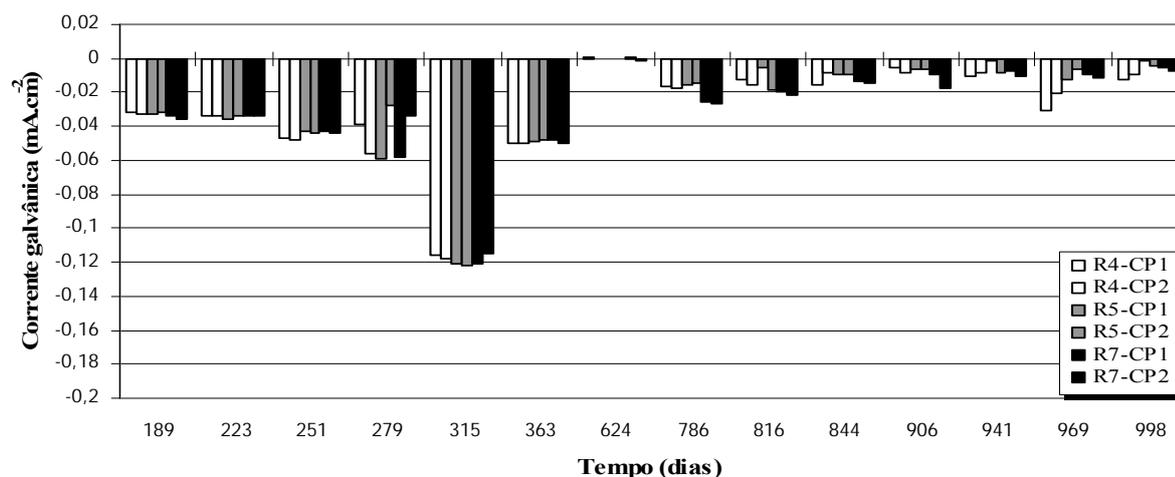
A posterior manutenção em condições com U.R. = (80-95) % e  $T \sim 23$  °C, pode ter impedido o livre acesso do oxigênio e, conseqüentemente, a formação instantânea da película passiva (10). Após 100 dias no ambiente do laboratório (ao ar), os potenciais atingiram os valores esperados para a passividade, pois em condições de menor teor de umidade nos poros, a concentração do oxigênio na interfase aço/pasta e a resistividade são maiores. Nesta condição de exposição, o  $E_{\text{corr}}^{\text{A}}$  apresentou valores mais negativos do que o  $E_{\text{corr}}^{\text{C}}$ , provavelmente devido à presença dos íons cloreto, que possuindo caráter higroscópico mantiveram a água dentro da matriz do concreto, diminuindo a sua resistividade. Uma evolução do  $E_{\text{corr}}$  para valores mais nobres, durante os 28 dias de cura a que ficaram sujeitos (de  $-267$  mV para  $-173$  mV (ECS)), também foi observado por Castro et al. (11), trabalhando com aços embutidos nos concretos com relação a/c 0,65 e adição de 0,7 %  $\text{CaCl}_2$ , por massa de cimento.

Com o aumento do tempo de exposição no ambiente do laboratório, o  $E_{\text{corr}}$  evoluiu para valores mais positivos, mas sempre mantendo uma diferença ( $E_{\text{corr}}^{\text{A}} - E_{\text{corr}}^{\text{C}}$ ). À medida que os concretos foram secando, os aços embutidos nos concretos de todas relações a/c permaneceram com a mesma diferença ( $E_{\text{corr}}^{\text{A}} - E_{\text{corr}}^{\text{C}}$ ) de aproximadamente  $-30$  mV a  $-50$  mV (ECS).

Quando os concretos foram colocados em imersão parcial, após 697 dias da hidratação do cimento, observou-se uma queda abrupta dos valores dos  $E_{\text{corr}}^{\text{C}}$  e, principalmente, dos valores dos  $E_{\text{corr}}^{\text{A}}$ . Em média, para os aços embutidos nos concretos com relação a/c 0,50 o  $E_{\text{corr}}^{\text{C}}$  decresceu de 200 mV (ECS) e o  $E_{\text{corr}}^{\text{A}}$  de 220 mV (ECS), sendo que a queda de ambos foi mais acentuada para o aço embutido nos concretos com maior relação a/c. Com o tempo de permanência em imersão parcial os valores dos  $E_{\text{corr}}^{\text{A}}$  permaneceram num patamar mais negativo, vindo a assumir valores mais positivos no final do período de avaliação. Os aços embutidos nos concretos com relação a/c 0,70 apresentaram o valor mais catódico para o  $E_{\text{corr}}^{\text{A}}$  ( $-359$  mV (ECS)).

### Densidade de corrente galvânica ( $i_g$ , $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

A Figura 5 mostra as densidades de corrente galvânica ( $i_g$ ), isto é, as densidades de corrente que surgem quando se une o provável cátodo ao provável ânodo, embutidos nos dois espécimes de concreto. As medidas das  $i_g$  foram feitas a partir dos 190 dias da hidratação do cimento e os valores foram considerados negativos quando a  $i_g$  foi do provável ânodo para o provável cátodo.



Figur

a 5 - Evolução da densidade de corrente galvânica ( $i_g$ ,  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) com o tempo (dias) para os concretos convencionais.

Quando no ambiente do laboratório (ao ar), aproximadamente até os 670 dias de idade, os aços embutidos nos concretos apresentaram valores das  $i_g$ , para todas as relações a/c estudadas, variando entre  $0,028 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  e  $0,059 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , excluindo-se os valores observados aos 315 dias ( $i_g < 0,123 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), pois não foram valores típicos deste estudo, mas na mesma ordem de grandeza dos valores encontrados por Pradhan e Bhattacharjee (12). Após um tempo em imersão parcial, os concretos apresentaram valores das  $i_g$  menores ( $< 0,031 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) que no período de exposição anterior e estas foram decrescendo à medida que o tempo de imersão parcial foi aumentando, chegando a valores  $< 0,012 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  no final.

Entre os dois CP avaliados, observou-se que houve flutuações visíveis nos valores dos  $E_{\text{corr}}^A$  e diferenças nos valores das  $i_g$  durante todo o período de avaliação não havendo nenhuma tendência clara destas variações com a relação a/c. Na secagem, as densidades médias de corrente galvânica ( $i_g$ ) desenvolvidas na macrocélula do presente estudo, na ordem de  $0,044 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , foi pequena, concordando com Alonso *et al.* (13) e pode ser atribuído à redução da cinética no cátodo e no ânodo, devido à resistividade do concreto entre os eletrodos. Numa macrocélula de corrosão, a distância entre o cátodo e o ânodo é maior e, então, a resistividade tem muito mais efeito do que em uma microcélula, onde minúsculos cátodos e ânodos são vizinhos (14).

A Tabela 5 mostra os valores da resistência ôhmica (em ohm) obtidos pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para os concretos estudados.

Tabela 5 - Valores da resistência ôhmica (em ohm) obtidos pela técnica de EIE para concretos

Condições de exposição	Relação a/c		
	0,40	0,50	0,70
Ambiente com U.R.= (80-95) % e $T \sim 23^\circ\text{C}$ , aos 365 dias da hidratação do cimento	959	743	1.111
Ao ar, aos 365 dias da hidratação do cimento, concretos com 2 % Cl na mistura	1.806	4.188	8.751
Poros saturados de água, aos 365 dias da hidratação do cimento	552	366	351

Observa-se que quando os concretos ficaram sujeitos ao ambiente do laboratório por cerca de um ano, os valores da resistência ôhmica foram cerca de 1,9 a 7,9 vezes maiores do que aqueles obtidos para os concretos que permaneceram por um ano em ambiente com temperatura e umidade controladas (U.R.= (80-95) % e  $T \sim 23$  °C). Com certo grau de umidade nos poros, os valores da resistência ôhmica foram crescentes com a diminuição da relação a/c, evidenciando o efeito da porosidade dada pela relação a/c nesse parâmetro. Na condição de poros saturados, obteve-se os valores mais baixos para a queda ôhmica, conforme era esperado. Entretanto, a intensidade da  $I_g$  é significativamente influenciada, não pela resistividade do concreto, mas pela resistência do aço passivo a ser polarizado, pois o potencial do componente passivo tende a ir para valores menos positivos, quando conectado ao componente ativo (15). Além da influencia da resistividade do concreto e da resistência à polarização, a  $i_g$  varia com a diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo (16). O estudo feito por Arya e Vassie (17) confirmou que concretos com menores relações a/c dificultam o movimento de íons  $Fe^{2+}$  e do oxigênio no interior de sua porosidade interconectada, diminuindo as  $i_g$ . Entretanto, neste experimento, quando os CP estavam ao ar, a relação a/c não influenciou na grandeza das  $i_g$ . Somente ficou mais claro a influência da diferença ( $E_{corr}^A - E_{corr}^C$ ) nos valores das  $i_g$ .

Durante o período de tempo em que ficaram expostos no ambiente do laboratório os concretos, a temperatura (T) e a umidade relativa do ar (U.R.) sofreram variações. Até os 251 dias de monitoramento das  $i_g$ , a T ficou em torno de  $\sim 23$  °C e a U.R. permaneceu em torno de  $\sim 76$ %. No período seguinte, houve um aumento da T (28 °C-30 °C) e variações maiores U.R. (58 %-85 %), alternando-se períodos com baixa e com alta U.R. (dias chuvosos). Variações da U.R. provocam a percolação da água do interior do concreto para o ambiente ou vice-versa (18), sendo que a secagem superficial não depende somente da U.R., mas dependerá sobretudo do número e do tamanho dos poros capilares abertos na superfície do concreto (19). Então, neste caso a umidade do interior dos poros dos concretos, sofrendo uma redistribuição interna, ocasionada pela baixa U.R. e maiores T aos 351 dias de avaliação, deve ter atingido um teor próximo ao crítico nos poros dos arredores da interface pasta/aço (Grau de Saturação dos poros igual a 60%, segundo González *et al.*(20)), o qual observou para este valor uma taxa de corrosão máxima ocorrendo na superfície das barras embutidas em argamassas contaminadas com  $Cl^-$ . Com o aumento de temperatura ambiente há um aumento da condutividade elétrica da solução dos poros (21), podendo ocorrer um aumento da concentração de íons cloreto e uma diminuição da concentração de oxidrilas (22). Consequentemente, a relação  $[Cl^-]/[OH^-]$  ficará maior, levando o sistema estudado a assumir maiores densidades de corrente de corrosão. Com a continuidade das temperaturas altas e U.R. baixas no período, certamente as  $i_g$  do sistema estudado foram sendo controladas pela alta resistividade do concreto, chegando a valores insignificantes aos 624 dias de avaliação. Estudos demonstraram que o aumento de temperatura até certos limites pode contribuir para a proteção do aço à corrosão quando embutido em concretos de altas relações a/c pois a solubilidade do oxigênio diminui e a evaporação da água dos poros aumenta quando a temperatura se eleva (23).

Quando os CP foram colocados em imersão parcial, os potenciais  $E_{corr}^A$  e os  $E_{corr}^C$  assumiram valores mais catódicos. A diferença ( $E_{corr}^A - E_{corr}^C$ ) variou conforme variou a relação a/c. As diferenças encontradas de (200-300) mV (ECS) são típicas para o aço ativo e passivo embutido em concreto com certo teor de umidade dos poros (14), e foram observadas neste trabalho para os aços embutidos nos concretos com maiores relações a/c. Com certo teor de umidade nos poros do concreto, no primeiro momento, a atividade da macrocélula de corrosão aumentou, pois a resistividade diminuiu principalmente nos concretos com maior relação a/c estudados neste trabalho (Tabela 5). Entretanto, conforme o teor de umidade nos poros do concreto foi aumentando, ocorreu uma redução gradual na atividade da macrocélula de corrosão e os valores

dos  $E_{\text{corr}}^A$  foram tornando-se mais positivos concordando com Chang *et al.* (24). No trabalho destes autores, após a permanência por 16 semanas em imersão na água do mar, os resultados indicaram que houve controle da reação catódica por falta de disponibilidade de oxigênio, afetando a intensidade das  $i_g$ .

Em imersão parcial, os aços embutidos nos concretos deste trabalho mantiveram a atividade da macrocélula de corrosão reduzida à medida que o tempo de imersão parcial foi aumentando sem mostrar uma tendência clara da influência da relação a/c nos valores das  $i_g$ . Neste caso, logo após a imersão parcial (708 dias), os valores dos  $E_{\text{corr}}^A$  ficaram na faixa de -110 mV a -359 mV (ECS), tornando-se mais nobres a partir dos 906 dias de idade. Nesta faixa de potenciais observados neste trabalho, dois processos interagem na interface aço/pasta: a oxidação do ferro (no ânodo:  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$  e no cátodo:  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ ) e a transformação da camada de óxido por oxidação da magnetita (no ânodo:  $3\text{Fe}_3\text{O}_4 \leftrightarrow 4\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ ) (13). Em potenciais na ordem de -225 mV (ECS), o equilíbrio é deslocado para o lado da formação da magnetita e pela oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$ . Em ambiente com oxigênio, maior quantidade de  $\text{Fe}^{3+}$  estará presente no produto de corrosão e maior será a contribuição deste processo redox no valor das  $i_g$ . Por outro lado, quanto maior a  $i_g$  mais acúmulo de produto de corrosão ocorrerá sobre o ânodo, diminuindo a região ativa e valores mais nobres dos  $E_{\text{corr}}^A$  serão encontrados. A atividade da macrocélula de corrosão será reduzida pelos produtos da corrosão obstruindo o ânodo.

Neste trabalho, algumas medidas feitas de densidade de corrente no ânodo ( $i_{\text{corr}}^A$ ) no final do período de avaliação pela técnica de  $R_p$  ( $i_{\text{corr}}^A = B/R_p$ , usando-se a constante B da equação de Stern e Geary (25) igual a 26 mV) mostraram que as  $i_{\text{corr}}^A$  foram pequenas ( $i_{\text{corr}} < 0,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  que de acordo com Broomfield (26) são insignificantes). Por outro lado, o cátodo encontrava-se bem passivado ( $R_p \sim 10^6 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ ) no final do período de avaliação considerando as medidas feitas nos aços embutidos nos concretos com relação a/c 0,70. Dependendo do valor do  $E_{\text{corr}}^A$ , a  $i_g$  pode ser bem menor do que a  $i_{\text{corr}}^A$  (15).

Quando expostos no ambiente do laboratório, as  $i_g$  tenderam para valores maiores quando  $E_{\text{corr}}^A \sim E_{\text{corr}}^C$ , chegando a cerca de  $0,123 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Quando em imersão parcial, o efeito foi contrário e ocorreu diminuição das  $i_g$ , como era esperado e, deste modo, concordando com os resultados obtidos por Gulikers (15) o qual demonstrou que as  $i_g$  são uma função da diferença ( $E_{\text{corr}}^A - E_{\text{corr}}^C$ ). Quanto menores estas diferenças, menores serão as  $i_g$  desenvolvidas na macrocélula de corrosão.

## Conclusões

- Na macrocélula de corrosão houve uma tendência das densidades de correntes galvânicas ( $i_g$ ) diminuírem à medida que o concreto foi secando e a diferença entre  $E_{\text{corr}}^A$  e  $E_{\text{corr}}^C$  foi se estreitando. Nesta condição de exposição, não houve uma influência clara da relação a/c nos valores das  $i_g$ , embora, a resistividade dos concretos mais porosos seja maior, quando secos. Os aços embutidos nos concretos chegaram a um valor médio da  $i_g$  na ordem de  $44 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .
- Na macrocélula de corrosão, à medida que os poros acessíveis à água foram sendo preenchidos, as diferenças entre  $E_{\text{corr}}^A$  e  $E_{\text{corr}}^C$  foram inicialmente aumentado e, conseqüentemente, o valor das  $i_g$  variaram de  $26 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $12 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , respectivamente, no início e no final do período de imersão parcial pois quando os poros estavam saturados de água, a diferença entre  $E_{\text{corr}}^A$  e  $E_{\text{corr}}^C$  foi se estreitando e o valor das  $i_g$  envolvidas tenderam à anulação.

## Referências bibliográficas

- (1) ELSENER, B. Macrocell corrosion of steel in concrete-implications for corrosion monitoring. **Cement & Concrete Composites**, v. 24, n. 1, p. 65-72, Feb. 2002.
- (2) QIAN, S.; ZHANG, J.; QU, D. Theoretical and experimental study of microcell and macrocell corrosion in patch repairs of concrete structures. **Cement & Concrete Composites**, v. 28, n. 8, p. 685-695, 2006.
- (3) RAUPACH, M.; SCHIESSL, P. Monitoring system for the penetration of chloride, carbonation and the corrosion risk for the reinforcement. **Construction and Building Materials**, v. 11, n. 4, p. 207-214, Aug 1997.
- (4) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5733**. Cimento Portland de alta resistência inicial, Rio de Janeiro, p. 1-5, 1991.
- (5) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5738**. Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova, Rio de Janeiro, pp.1- 6, 2003.
- (6) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 67**. Concreto – determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone, Rio de Janeiro, p. 1-8, 1998.
- (7) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9479**. Câmaras úmidas para cura de corpos-de-prova de cimento e concreto, Rio de Janeiro, 2006.
- (8) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C 876**. Standard Test Methods for Half Cell Potential of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete. Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, EUA, 1991.
- (9) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5739**. Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos, Rio de Janeiro, p. 1-9, 2007.
- (10) KHAN, M.S. Corrosion state of reinforcing steel in concrete at early ages. **ACI Mat. Journal**, v. 88, n. 1, p. 37-40, 1991.
- (11) CASTRO P.; PAZINI, E.; ANDRADE, C.; ALONSO, C. Macrocell Activity in Slightly Chloride-Contaminated Concrete Induced by Reinforcement Primer. **Corrosion**, v.59, n. 6, p. 535-546, June 2003.
- (12) PRADHAN, B.; BHATTACHARJEE, B. Rebar corrosion in chloride environment. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 5, p. 2565-2575, May 2011.
- (13) ALONSO, C.; ANDRADE, C.; IZQUIERDO, M.; NÓVOA, X.R.; PÉREZ; M.C. Effect of protective oxide scales in the macrogalvanic behaviour of concrete reinforcements. **Corrosion Science**, v. 40, n.8, p. 1379-1389, 1998.
- (14) RODRÍGUEZ, P.; RAMÍREZ, E.; FELIU, S.; GONZÁLEZ, J.A.; LÓPEZ, W. Significance of Coplanar Macrocells to Corrosion in Concrete-Embedded Steel. **Corrosion**, v. 55, n. 3, p. 319-325, 1999.
- (15) GULIKERS, J.J.W. Experimental investigations on macrocell corrosion in chloride-contaminated concrete, **Heron**, v. 41, n.2, p. 107-123, 1996.
- (16) ANDRADE, C.; MARIBONA, I.R.; FELIU, S.; GONZÁLEZ, J.A.; FELIU, S. JR. The effect of macrocells between active and passive areas of steel reinforcements. **Corrosion Science**, v. 33, n. 2, p. 237-249, 1992.
- (17) ARYA, C.; VASSIE, P.R.W. Influence of cathode-to-anode area ratio and separation distance on galvanic corrosion currents of steel in concrete containing chlorides. **Cement and Concrete Research**, New York, v. 25, n. 5, p. 989-998, 1995.
- (18) LÓPEZ, W.; GONZÁLEZ, J.A. Influence of the degree of pore saturation on the resistivity of concrete and corrosion rate of steel reinforcement, **Cement and Concrete Research**, v. 23, n. 2, p. 368-376, 1993.
- (19) AKITA, H.; FUJIWARA, T.; OZAKA, Y. A practical procedure for the analysis of moisture transfer within concrete due to drying. **Magazine of Concrete Research**, v. 49, n.179, p. 129-137, Jun. 1997.
- (20) GONZÁLEZ, J.A.; LÓPEZ, W.; RODRÍGUEZ, P. Effects of moisture availability on corrosion kinetics of steel embedded in concrete. **Corrosion**, v. 49, n. 12, p. 1004-1010, 1993.
- (21) GENTIL, V. **Corrosão**, 3ª ed., Rio de Janeiro, 1996. p. 35.
- (22) MASLEHUDDIN, M.; PAGE, C.L.; RASHEEDUZZAFAR. Temperature effect on the pore solution chemistry in contaminated cements. **Magazine of Concrete Research**, v. 49, n.178, p. 5-14, 1997.

(23) ŽIVICA, V. Influence of w/c ratio on rate of chloride induced corrosion of steel reinforcement and its dependence on ambient temperature. **Bulletin of Materials Science**, v. 26, p. 471-475, 2003.

(24) CHANG, Z.T.; CHERRY, B.; MAROSSZEK, Y M. The Spread of Corrosion from Concrete Crack Zone due to Macrocell Current Flow in Steel Reinforcement. In: 15<sup>TH</sup> INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS, sept. 22 to 27, 2002, Granada. **Proceedings...** Granada, Spain. CD-ROM.2002.

(25) STERN, M.; GEARY, A.L. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 104, n. 1, p. 56-63, 1957.

(26) BROOMFIELD, J.P. **Corrosion of Steel in Concrete. Understanding, investigation and repair**, New York, 1997.