Avaliação do mecanismo de corrosão em concretos contaminados por pirita

Capraro, Ana Paula Brandão ¹; Medeiros, Marcelo Henrique Farias ²

¹ Doutoranda, Universidade Federal do Paraná, anapcapraro@gmail.com

² Professor Doutor, Universidade Federal do Paraná, medeiros.ufpr@gmail.com

Resumo: A corrosão de armaduras é um dos mecanismos de degradação mais presente em estruturas de concreto armado. O ataque interno de sulfatos pode contribuir ao processo de degradação, uma vez que algumas de suas conseqüências, como consumo de portlandita e geração de fissuras, aumentam a probabilidade e a cinética da corrosão. Tendo em vista a relevância do mecanismo, o trabalho visou avaliar, por meio de um estudo experimental, como diferentes teores de contaminação por pirita influenciam no processo corrosivo de estruturas de concreto armado. Para o estudo, foram moldadas lajes armadas de (25x25x7) cm com três diferentes teores de contaminação por pirita (0,38%; 0,75% e 3,75%), e uma série referência, sem contaminação. Os materiais permaneceram em cura submersa até os 28 dias, e, após, foram expostos a uma condição acelerada ao ataque: tanque com solução aquosa constantemente aerada. Para a análise do mecanismo de corrosão foram realizadas leituras de potencial de corrosão, velocidade de corrosão e resistividade elétrica do concreto, até os 1100 dias de idade. Através dos resultados obtidos foi possível identificar que as técnicas empregadas puderam diferenciar a série referência das demais e, ainda, indicar a maior susceptibilidade da série de maior contaminação ao mecanismo de degradante.

Palavras-chave: ataque interno de sulfatos, contaminação do agregado, corrosão de armaduras, velocidade de corrosão, condição acelerada.

Abstract: Corrosion is one of the most present degradation mechanisms in reinforced concrete structures. The internal attack of sulfates can contribute to the degrading process, since some of its consequences, such as portlandite consumption and generation of cracks, increase the probability of occurrence of corrosion. Considering the relevance of the mechanism, the work aimed to evaluate, through an experimental study, how different levels of pyrite contamination influence the corrosive process of reinforced concrete structures. For the study, reinforcement slabs (25x25x7) cm were molded with three different levels of pyrite contamination (0.38%, 0.75% and 3.75%), and a reference series, without contamination. The materials remained under submerged cure until 28 days, after which they were exposed to an accelerated attack condition: tank with constantly aerated aqueous solution. For the analysis of the corrosion mechanism, the corrosion potential, corrosion rate and electrical resistivity of the concrete were read up to 1100 days of age. Through the obtained results it was possible to identify that the techniques employed could differentiate the reference series from the others and also indicate the greater susceptibility of the series of higher contamination to the degrading mechanism.

Keywords: internal attack of sulfates, aggregates contamination, reinforcement corrosion, corrosion rate, accelerated condition.

1. Introdução

De acordo com Medeiros et al. [1] a intensidade e os mecanismos implicados nos possíveis ataques ao concreto podem variar consideravelmente e essa é a razão pela qual a expressão durabilidade do concreto é considerada subjetiva por muitos. O fato é que nenhum concreto é totalmente durável, uma vez que pode ser considerado durável sob um conjunto de condições, porém não o ser quando submetido a outro tipo de exposição.

A manutenção das propriedades originais de estruturas de concreto se relaciona com as propriedades químicas e físicas dos produtos de hidratação do Cimento Portland, assim como com os materiais constituintes do concreto e com o ambiente no qual a estrutura de concreto estará exposta [2].

O ataque interno de sulfatos, mecanismo este estudado de forma conjunta com a corrosão nesta pesquisa, é caracterizado pela contaminação dos constituintes do concreto por enxofre.

A reação de oxidação dos sulfetos, presentes na mistura do concreto, pode gerar variações volumétricas e fissurações, isso devido a tensão interna causada pela formação de novos produtos, os quais possuem volume superior ao volume do sulfeto mineral que lhes originou. Além disso, os produtos gerados por esse fenômeno reagem com os compostos do cimento, aluminato tricálcico (C3A), silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), formando novos compostos cristalinos hidratados, como a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e a etringita ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) [3;4;5].

Já a corrosão, segundo Helene [6], pode ser entendida como a interação destrutiva de um material com o meio ambiente, como resultado de reações deletérias de natureza química ou eletroquímica, associadas ou não a ações físicas ou mecânicas de degradação.

No interior do concreto o processo corrosivo é controlado pela proteção de uma camada passivadora que envolve o aço, esta camada é formada e mantida devido ao elevado pH na solução dos poros do concreto. Desta forma, para que haja corrosão é necessário que a camada passivadora seja destruída (despassivação) [7].

Partindo do princípio de que o ataque interno de sulfatos pode consumir um dos produtos responsáveis pela manutenção do pH do concreto, a portlandita, e que as variações volumétricas e as fissurações causadas pelo fenômeno possam vir a facilitar a entrada de outros agentes agressivos, optou-se pelo estudo do ataque aliado ao mecanismo de corrosão.

Este trabalho apresenta resultados e análises de medidas de potencial de corrosão, velocidade de corrosão e resistividade elétrica do concreto, realizadas em amostras de concreto armado, com diferentes teores de contaminação por pirita (FeS_2), sujeitas a um mecanismo de aceleração do processo, exposição em um tanque com solução aquosa constantemente aerada.

2. Materiais e Métodos

A análise da influência da contaminação por sulfatos no mecanismo de corrosão foi realizada em amostras prismáticas de concreto, com dimensões de (25x25x7) cm, contendo duas barras de aço CA 50 de diâmetro de 8 mm e comprimento 35 cm, como apresentado na Fig. 1.

Figura 1: Laje armada estudada

A definição das dimensões dessa amostra, localização das barras de armadura e o equipamento para a realização dos ensaios do estudo foi feita com base no descrito por Andrade e Martínez [8].

2.1 Materiais

O aglomerante empregado nas misturas de concreto estudadas foi composto em laboratório, substituindo-se 35% do CP V – ARI por cinza volante, de modo a aproximar esta mistura de aglomerantes ao cimento tipo CP IV de acordo com a NBR 5736 [9]. Foi feita a escolha do cimento CP IV por este ser muito utilizado em barragens de concreto. Não foi usado diretamente um cimento CP IV comercial porque, neste caso, não se tem a informação do teor exato de pozzolana na mistura.

O cimento CP V – ARI empregado possui massa específica de 3,13 g/cm³ e área específica BET de 1,07 m²/g. Por outro lado, a cinza volante, proveniente da combustão do carvão mineral da jazida do vale do rio Tubarão, apresenta massa específica de 1,95 g/cm³ e área específica BET de 1,09 m²/g.

O agregado miúdo empregado foi uma areia natural, com massa específica de 2,38 g/cm³ (NBR NM 52 [10]), proveniente da região de São Luiz do Purunã, no Paraná.

O agregado graúdo utilizado foi uma brita 1, com massa específica de 2,72 g/cm³ (NBR NM 53 [11]), proveniente da região de Curitiba, Paraná.

Nenhum dos agregados empregados possui a contaminação natural pelo íon sulfeto. Dessa forma, optou-se pela contaminação artificial do agregado miúdo, substituindo parte de sua massa por pirita.

A pirita, contaminante empregado, é proveniente da região de Figueira, no Paraná. Esse material foi obtido de um resíduo do processo de beneficiamento do carvão mineral. Nos ensaios de caracterização o material apresentou massa específica igual a 4,95 g/cm³ e, após o seu processo de moagem, foi classificada como um material passante pela peneira 2,4 mm.

2.2 Moldagem

Levando em consideração recomendações normativas que estabelecem teores máximos de SO₃ que podem ser empregados em estruturas de concreto foram escolhidos dois valores de contaminação, 0,5% e 1,0% de SO₃, em relação à massa de agregado, teores estes propostos pelo ACI 201.2R-01 [12] e pela AFNOR NF P 18-540 [13], respectivamente. Ainda, para avaliação de um teor crítico de contaminação, foi feita a adoção de um teor acima do permitido por elas (5,0%).

O traço de concreto adotado foi: 1,0:2,7:2,7 e relação água/cimento de 0,6, escolha decorrente da aplicação do traço na execução de concreto convencional em uma usina hidrelétrica nacional.

Nesta pesquisa, o material contaminante utilizado foi a pirita (FeS₂) e, desta forma, para comparação dos teores propostos em SO₃ foi realizado o cálculo do teor de enxofre equivalente entre os dois compostos. Na Tabela 1 estão apresentadas as quatro séries de ensaio deste estudo, além de seus respectivos teores de contaminação em SO₃ e em pirita com relação à massa de agregados.

Tabela 1: Teores contaminantes em SO₃ e em pirita empregados na moldagem dos concretos

Série de ensaio	Teor em SO ₃	Teor em pirita
Referência (0%)	0,0% de SO ₃	0,00%
Contaminação (0,5%)	0,5% de SO ₃	0,38%
Contaminação (1,0%)	1,0% de SO ₃	0,75%
Contaminação (5,0%)	5,0% de SO ₃	3,75%

As moldagens dos corpos de prova utilizados no estudo seguiram um método de mistura que envolveu primeiramente os agregados, que foram adicionados na betoneira e parte da água para a mistura destes e melhor homogeneização; na sequência, foi adicionado o cimento e o restante da água com a betoneira já em movimento.

As lajes foram desformadas com 24 horas e encaminhadas para cura submersa saturada com cal até os 28 dias de idade. Na sequência, as amostras foram sujeitas à uma condição de aceleração do mecanismo degradante, a qual consistiu na permanência delas em um tanque com solução aquosa constantemente aerada, visando a disponibilização constante de água e oxigênio para a ocorrência do ataque.

2.3 Parâmetros avaliados

A partir dos 28 dias de idade dos materiais, até os 1100 dias, foram realizados ensaios para obtenção de três parâmetros: potencial de corrosão, velocidade de corrosão e resistividade elétrica do concreto.

As leituras dos três ensaios foram realizadas através do equipamento GECOR 10, o qual utiliza o eletrodo de referência de cobre/sulfato de cobre para análise do potencial de corrosão. Além disso, o equipamento usa a técnica de resistência a polarização linear para obtenção da velocidade de corrosão e, para a resistividade elétrica do concreto, é empregada a técnica dos quatro eletrodos, método de Wenner.

Nenhum dos ensaios empregados possui referência normativa nacional para comparação dos valores obtidos com a probabilidade ou com a cinética de corrosão da estrutura de concreto. Assim sendo, os resultados foram analisados com base nos valores descritos na literatura (Tabelas 2, 3, e 4).

Tabela 2: Critério de avaliação do potencial de corrosão do concreto

Cobre/Sulfato de cobre	Probabilidade de Corrosão
mais negativo que -350mV	superior a 90%
de -200 a -350mV	incerta
mais positivo que -200mV	inferior a 10%

Fonte: ASTM C876 [14]

Tabela 3. Critério de avaliação da velocidade de corrosão do concreto.

Velocidade de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Nível de corrosão
< 0,1	Despresível
0,1 – 0,5	Baixo
0,5 -1,0	Moderado
> 1,0	Alto

Fonte: Andrade e Alonso [15]

Tabela 4. Critério de avaliação da resistividade elétrica do concreto.

Resistividade Elétrica do Concreto ($\text{k}\Omega.\text{cm}$)	Indicação do risco de corrosão
> 20	Despresível
10 a 20	Baixa
5 a 10	Alta
< 5	Muito Alta

Fonte: CEB [16]

Cabe ressaltar que a ASTM 876 [14] apresenta como informação que os intervalos propostos foram obtidos por meio de estudos experimentais de corrosão por ataque de cloretos, não sendo este o caso do presente estudo. Assim sendo, os valores foram utilizados como base para análise, mas levando em consideração possíveis mudanças nos intervalos pela diferença no ataque estudado.

Ainda, para a análise da resistividade elétrica pelos intervalos propostos pelo CEB [16] foi necessário analisar a necessidade ou não da aplicação de um fator forma para transformar a amostra em um meio semi-infinito [17]. Considerando o ábaco apresentado por Gowers e Millard [18], que leva em consideração a relação b/d (base

do corpo de prova/distância equidistante entre os eixos dos eletrodos do resistivímetro) chegou-se em um fator de correção próximo a 1 para a amostra estudada.

3. Resultados e discussões

Na Fig. 2 estão mostrados os resultados médios do potencial de corrosão, em função do teor de contaminação por SO_3 e das idades de envelhecimento.

No início da análise altos valores negativos (-600mV/-700mV) foram observados para todas as séries. Este comportamento foi observado até 400 dias das séries. A tendência de os valores se tornarem mais positivos, após esse período, é explicada pela formação do filme passivo na superfície da armadura [19].

Figura 2: Monitoramento do potencial de corrosão para as séries contaminadas por sulfetos.

Segundo Sun et al. [20] e Williamson e Isgor [21] o processo de formação do filme passivo não é totalmente compreendido, e muitos fatores podem interferir na formação da película protetora da armadura, como a concentração de íons hidroxila (OH^-) nos poros e o uso de adições na mistura. A alta alcalinidade da pasta de cimento hidratada é um elemento essencial para a passivação da armadura e, com a diminuição do pH da solução de poros, a solubilidade do filme de passivação é alterada [22].

Analisando a Fig. 2 é possível notar a mudança para a zona incerta de corrosão, próxima aos 400 dias de idade, de três séries estudadas (0,0%, 0,5% e 1,0% de SO_3), indicando uma possível formação do filme passivo, de acordo com o critério de Koga et al. [23]. Além disso, o comportamento de estabilização dos valores de potencial de corrosão foi também indicativo da formação do filme de passivação estável. A única série que não indicou a formação do filme passivo foi a de maior contaminação (5,0% de SO_3).

A Fig. 3 apresenta os resultados obtidos para a velocidade de corrosão das armaduras.

Figura 3: Monitoramento da velocidade de corrosão para as séries contaminadas por sulfetos.

Para a avaliação da formação do filme passivo na armadura foi considerada a existência de uma zona de incerteza entre $0,1 \mu A/cm^2$ (corrosão desprezível) e $0,2 \mu A/cm^2$ (corrosão ativa) [24].

Nas idades iniciais, os resultados indicam valores de velocidade de corrosão acima de $0,4 \mu A/cm^2$, indicando corrosão ativa para todas as séries, no entanto, há uma tendência clara de redução dos valores ao longo do tempo, até a estabilização dos dados. Para as séries com 0,0; 0,5 e 1,0% de SO_3 , os valores de I_{corr} atingem a faixa de $0,1 - 0,2 \mu A/cm^2$ após 800 dias de exposição. No entanto, a série com maior teor de contaminação (5,0% de SO_3) apresentou I_{corr} estabilizado acima de $0,5 \mu A/cm^2$, sendo a corrosão considerada corrosão moderada segundo a classificação indicada por Andrade e Alonso [15]. Isso mostra que a passivação do aço carbono não ocorreu na série com o maior nível de contaminação deste experimento.

Por fim, na Fig. 4 são apresentados os resultados de resistividade elétrica obtidos. Nota-se que o parâmetro avaliado apresentou tendência de crescimento ao longo do estudo. O aumento desta propriedade ao longo do tempo, também observado por Polder [25] e Medeiros-Junior et al. [26], pode ser justificado pela constante formação dos produtos de hidratação do cimento Portland, que preenchem os poros, diminuindo os tamanhos e as ligações entre eles, dificultando a passagem de corrente e fazendo com que o valor de resistividade elétrica seja aumentado.

Figura 4: Monitoramento da resistividade elétrica das séries contaminadas por sulfetos.

Foi notado que, para todas as séries a classificação foi de risco muito alto de corrosão, aos 7 dias de idade, a risco insignificante, próximo de 400 dias de idade.

Entretanto, pela mesma classificação entre as séries, o teste de resistividade elétrica pode não ser sensível para diferenciar o comportamento das séries, pois pode ser um parâmetro de avaliação superficial do concreto. No entanto, na exposição do tanque a série com 5,0% de SO₃ apresentou valores menores de resistividade elétrica.

4. Conclusões

O trabalho experimental desenvolvido neste artigo permite realizar as conclusões listadas a seguir:

- Os parâmetros eletroquímicos estudados confirmaram a maior suscetibilidade à corrosão do aço no concreto de maior contaminação (5,0% de SO₃). Para a série não foi possível apontar a formação do filme passivo até a última idade analisada, 1100 dias;
- Na última idade analisada a série 5,0% de SO₃ foi classificada com a maior taxa de corrosão (nível moderado) e menor potencial de corrosão (zona de alto risco);
- O estudo demorou a evidenciar a formação de película passivadora nas barras de aço estudadas, podendo ser justificado pelo alto teor de pozolana, alta relação água/cimento e pela condição de exposição adotada. A passivação só pode ser identificada para as séries 0,0% SO₃, 0,5% SO₃ e 1,0% SO₃, sendo após os 800 dias de idade;
- A resistividade elétrica foi um parâmetro crescente para as quatro séries durante o período estudado. Além disso os valores obtidos não destoaram entre os grupos, não sendo, então, o teor de contaminação fonte de variação nesta propriedade.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à infraestrutura e ao apoio em recursos humanos e financiamento à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Fundação Araucária, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Universidade Federal do Paraná – PPGECC/UFPR.

6. Referências

- [1] Medeiros, M. H. F.; Andrade, J. J. O.; Helene, P. (2011) Durabilidade e vida útil das estruturas de concreto. *Concreto: Ciência e Tecnologia* – IBRACON.
- [2] Faquineli, C. R. (2010) *Estudo da reatividade de agregados contendo sulfetos em concretos e argamassas*. Dissertação (mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil.
- [3] Centurione, S. L.; Kihara, Y.; Battagin, A. F. (2003) Durabilidade de concreto submetido a ataques de íons sulfato. In: Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica.
- [4] Coutinho, J. S. (2001) Ataque por Sulfatos. Faculdade de Engenharia do Porto (FEUP).
- [5] Pereira, E.; Bragança, M. O. G. P.; Oliveira, I. C.; Godke, B.; Portella, K. F. (2014) Ataque interno por sulfatos em estruturas de concreto contaminadas por pirita: Uma revisão da literatura. 1º Congresso Brasileiro de Patologias das Construções.
- [6] Helene, P. R. L. (1993) *Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado*. Tese (doutorado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- [7] Ribeiro, D.; Cunha, M.; Helene, P. (2014) Corrosão em estruturas de concreto armado: teoria, controle e métodos de análise.
- [8] Andrade, C.; Martínez, I. (2005) Calibration by gravimetric losses o electrochemical corrosion rate measurement using modulated confinement of the current. *Materials and Structures*. Vol. 38, pp. 833-841.
- [9] Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT: NBR 5736 (1991). Cimento Portland pozolânico.
- [10] Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT: NBR NM 52 (2009). Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente.
- [11] Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT: NBR NM 53 (2009). Agregado graúdo - Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água.
- [12] American Concrete Institute ACI 201 (1991). Guide to Durable Concrete. Detroit – USA.

- [13] Association Française de Normalisation. AFNOR NF P 18-540 (1997). Granulats – Définitions, conformité, spécifications.
- [14] American Society for Testing and Materials. ASTM C876 (2015) Standard test method for corrosion potentials of uncoated reinforcement steel in concrete.
- [15] Andrade, C.; Alonso, C. (2004) Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method. *Materials and Structures*. Vol. 37, n. 9, pp. 623-643.
- [16] Comité Euro-International du Béton – CEB (1989) Diagnosis and assessment of concrete structures.
- [17] Asociación Espanola de Normalización y Certificación. UNE 83988-2 (2012). Durabilidad del hormigón – determinación de la resistividad – Parte 2: Método de las cuatro puntas o de Wenner.
- [18] Gowers, K. R.; Milliard, S. G. (1999) Measurement of concrete resistivity for assessment of corrosion severity of steel using Wenner technique. In: *ACI Materials Journal*. Vol. 96, pp. 536-54.
- [19] Rocha, F. C. (2012) *Leituras de potencial de corrosão em estruturas de concreto armado: influência da relação água/cimento, da temperatura, da contaminação por cloretos, da espessura de cobrimento e do teor de umidade do concreto*. Dissertação (mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil.
- [20] Sun, X. H.; Zuo, X. B.; Yin, G. J.; Jiang, K.; Tang, Y. J. (2017) Electrochemical and microscopic investigation on passive behavior of ductile iron in simulated cement-mortar pore solution. *Construction and Building Materials*. Vol. 150, pp. 703-713.
- [21] Williamson, J.; Isgor, O. B. (2016) The effect of simulated concrete pore solution composition and chlorides on the electronic properties of passive films on carbon steel bar. *Corrosion Science*. Vol. 106, pp. 82-95.
- [22] Pruckner, F. (2001) Corrosion and protection of reinforcement in concrete measurements as interpretation. Thesis of Faculty of Natural Sciences and Mathematics.
- [23] Koga, G. Y.; Albert, B.; Roche, V.; Nogueira, R. P. (2018) A comparative study of mild steel passivation embedded in Belite-Ye'elimite-Ferrite and Portland cement mortars. In: *Electrochimica Acta*. Vol. 261, pp.66-77.
- [24] Goni, S.; Andrade, C. Synthetic concrete pore solution chemistry and rebar corrosion rate in the presence of chlorides. *Cement and Concrete Research*, v. 20, n. 4, p. 525-539, 1990.
- [25] Polder, R. B. (1995) Chloride diffusion and resistivity testing of five concrete mixes for marine environment. In: 1st RILEM workshop on Chloride Penetration into Concrete, p. 9.
- [26] Medeiros-Junior, R. A.; Lima, M. G.; Medeiros, M. H. F.; Real, L. V. (2014) Investigação da resistência à compressão e da resistividade elétrica de concretos com diferentes tipos de cimento. *Revista Alconpat*. Vol. 4, pp. 116-128.