Study of the effect of ammonium sulphate on the corrosion of reinforced concrete through electrochemical techniques

Estudo do efeito do sulfato de amônio na corrosão do concreto armado por meio de técnicas eletroquímicas

Monalisa Coelho Martins Marcelo H. F. Medeiros

Universidade Federal do Paraná monalisa.cmartins@gmail.com medeiros.ufpr@gmail.com

Abstract: The aim of this study is to apply electrochemical testing techniques to evaluate the corrosion of steel in reinforced concrete specimens when immersed in ammonium sulphate. Concrete is a material used in several sectors. In the energy sector, it is applied in power plant dams, substations structures, transmission lines, among others. Studies show that the main aggressive agents present in concrete are sulphate ions, chloride ions, carbon dioxide and acid rain. In this context, ammonium sulphate is classified as one of the most aggressive. Specimens with mineral additions and surface treatment were developed. For corrosion evaluation, the techniques of linear polarization resistance (RPL), open circuit potential (OCP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used. The results showed that ammonium sulphate is highly corrosive and that it is also important that the three techniques are used together for the analysis.

Keywords: Reinforced concrete, corrosion, ammonium sulphate, linear polarization resistance, open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy.

Resumo: O objetivo deste estudo é aplicar técnicas de ensaios eletroquímicos para avaliar a corrosão do aço em corpos de prova de concreto armado, guando imersos em sulfato de amônio. O concreto é um material utilizado em diversos setores. No setor de energia, é aplicado em barragens de usinas, estruturas de subestações, linhas de transmissão, entre outros. Estudos mostram que os principais agentes agressivos presentes no concreto são íons sulfato, íons cloreto, dióxido de carbono e chuva ácida. Nesse contexto, o sulfato de amônio é classificado como um dos mais agressivos. Corpos de prova com adições minerais e tratamento de superfície foram desenvolvidos. Para avaliação da corrosão, foram utilizadas as técnicas de resistência de polarização linear (RPL), potencial de circuito aberto (OCP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os resultados mostraram que o sulfato de amônio é altamente corrosivo e que também é importante que as três técnicas sejam utilizadas em conjunto para a análise.

Palavras-chave: concreto armado, corrosão, sulfato de amônio, resistência à polarização linear, potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica.

1 Introdução

A degradação do concreto pela ação externa do sulfato de amônio tem uma combinação de sulfato e ácido em sua reação. Os íons sulfato (SO_4^{2-}) , sob a presença de umidade, penetram para o interior do concreto através dos mecanismos de absorção e difusão, e interagem com os produtos hidratados do cimento (hidróxido de cálcio) formando produtos expansivos (gipsita e etringita) [1, 2, 3, 4]. O efeito do sulfato de amônio é tão severo que, mesmo havendo uma gama de agentes agressivos no meio, como Na₂SO₄, MgSO₄, NaCl, KH₂PO₄, seu efeito é predominante [5]. Ainda, a degradação do concreto é mais intensa, ocorrendo desde expansão até dissolução dos compostos do cimento [4, 6, 7, 8]. Devido a esse comportamento agressivo a vida útil da estrutura é consideravelmente reduzida. Além disso, as manifestações patológicas podem iniciar com apenas três anos após à exposição [9].

Para o concreto armado as alterações desencadeadas na matriz cimentícia, devido à interação iônica, ou à modificação da alcalinidade do meio, afetam a estabilidade da camada de proteção do aço, contribuindo para o processo de corrosão da armadura. Quando a concentração de íons NH₄⁺ atinge um valor crítico, pode ocorrer a decomposição da etringita em gipsita e Al(OH)₃. Adicionalmente, o cátion NH_4^+ promove uma diminuição da reserva alcalina do compósito cimentício que, em estruturas armadas, destroem a camada de passivação do aço e promovem um processo corrosivo mais agressivo do que o cloreto de sódio [10]. Além disso, o mecanismo de deterioração do concreto por reação com íons sulfato promove o aparecimento de fissuras na matriz, as quais permitem maior interação da armadura de aço carbono com os agentes agressivos, promovendo a aceleração do processo corrosivo [11].



2 Materiais e métodos

O planejamento experimental teve como objetivo o acompanhamento do desempenho da corrosão de armaduras de amostras de concreto armado. Foram desenvolvidas amostras com substituição de cimento por sílica ativa (15%), com tratamento de superfície, com incorporador de ar (1%), e, também, foram desenvolvidas amostras de referência.

O incorporador de ar foi utilizado apenas na série com sílica ativa e foram utilizados dois tratamentos de superfície nas amostras, à base de silicatos de etila: o $C_8H_{20}O_4Si$, com no mínimo 28% de SiO₂, denominado TS28, e o $(C_2H_5O)3Si[(C_2H_5O)2OSi]nC_2H_5O$, com no mínimo 40% de SiO₂, denominado TS40.

Todas as séries foram imersas em soluções referência (solução saturada de cal) e em soluções agressivas (sulfato de amônio), com concentração de 9,3%. Foram desenvolvidas três amostras para cada condição, totalizando 54 amostras.

O concreto convencional foi produzido com o traço: 1:1,90:2,47, relação água/aglomerante de 0,45 e consumo de cimento igual a 416 kg/m³. O processo de mistura e moldagem seguiram os procedimentos da NBR 12655 e NBR 5738 [12] [13]. Após 48 horas da moldagem dos corpos de prova, eles foram retirados das formas e acondicionados em câmara úmida, com umidade de (95 ±5)% e temperatura de (23 ±2) °C, controlada diariamente, permanecendo em cura por 28 dias. A nomenclatura referente às amostras e as condições de ensaio estão descritas na Tabela 1.

Foram moldados corpos de prova de concreto armado prismáticos para o monitoramento eletroquímico da corrosão. As dimensões dos prismas de concreto armado foram (90 x 40 x 100) mm. Foi utilizado como eletrodo de trabalho um vergalhão de aço CA-50 de 6,3 mm de diâmetro posicionado na metade da altura dos corpos de prova, resultando em um cobrimento de 17 mm, conforme Figura 1.

Após o período de cura, as séries foram submetidas ao processo de exposição acelerada, conforme Figura 2.

O monitoramento eletroquímico das séries foi realizado após a exposição em solução agressiva de sulfato de amônio, e solução de referência (cal), nas datas de avaliações, com o intuito de investigar o estado e a cinética da corrosão ao longo do tempo. Para tal, foram utilizadas as técnicas de potencial de corrosão de circuito aberto (OCP), resistência de polarização linear (RPL) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Para a aplicação das técnicas, foi utilizado um potenciostato modelo Methohm Autolab PGSTAT 100 com um eletrodo de calomelano saturado, como eletrodo de referência, e um contra eletrodo de grafite. O eletrodo foi posicionado na vertical. A configuração utilizada para a realização das leituras é apresentada na Figura 3.

Após a montagem do arranjo, o equipamento realizou de forma automática as medições dos três ensaios, na mesma amostra, na seguinte sequência: OCP, RPL e EIS. Para o ensaio de OCP foi aguardado o tempo de 60 s. Durante todas as medições os corpos de prova se mantiveram saturados em água destilada. Os ensaios foram realizados em laboratório com as condições ambientais mantidas iguais para todas as amostras ensaiadas. A posição do eletrodo de referência foi a mesma para todas as amostras.

Tabela 1: características	dos	corpos	de	prova,	е	da	solução	para
imersão, com suas respec	tivas	legend	as.					

imersao, con	n suas respectiv	as legendas.		
ADIÇÃO (SÍLICA	TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE	SOLUÇÃO DE IMERSÃO	INCORPORA -DOR DE AR	AMOSTRA (LEGENDA)
ATIVA)	(SEM, TS28 OU TS40)	(CAL OU SULFATO DE	(0% OU 1%)	
		AMÔNIA)		
Sem	Sem tratamento	lmerso em cal	0%	REF-0%
Sem	Sem	Imerso em	0%	REF-S-0%
	tratamento	solução de		
		sulfato de		
		amônia		
Sem	TS28	Imerso em cal	0%	REF-TS28- 0%
Sem	TS28	lmerso em	0%	REF-S-
		solução de		TS28-0%
		sulfato de		
		amônia		
Sem	TS40	Imerso em	0%	REF-TS28-
		cal		0%
Sem	TS40	Imerso em	0%	REF-S-
		solução de		TS28-0%
		sulfato de		
		amônia		
com sílica	Sem	Imerso em	0%	SA-0%
ativa	tratamento	cal		
com sílica	Sem	Imerso em	0%	SA-S-0%
ativa	tratamento	solução de		
		sulfato de		
		amônia		
com sílica	TS28	Imerso em	0%	SA-TS28-
ativa	TCOO	Cal	00/	0%
com sinca	1528	interso em	0%	5A-5-
ativa		sulfata da		1328-0%
		amônia		
com sílica	TS40	Imerso em	0%	SA-TS28-
ativa	1310	cal	0,0	0%
com sílica	TS40	Imerso em	0%	SA-S-
ativa		solução de		TS28-0%
		sulfato de		
		amônia		
com sílica	Sem	Imerso em	1%	SA-1%
ativa	tratamento	cal		
com sílica	Sem	Imerso em	1%	SA-S-1%
ativa	tratamento	solução de		
		sulfato de		
		amônia		
com sílica	TS28	Imerso em	1%	SA-TS28-
ativa	TGOO	cal	401	1%
com silica	1528	imerso em	1%	SA-S-
ativa		solução de		1528-1%
		suirato de		
com cílico	TS40		1%	SA_TS40
ativa	1340	cal	1/0	1%
com sílica	TS40	Imerso em	1%	SA-S-
ativa		solução de	_,,	TS40-1%
		sulfato de		
		amônia		





Figura 1: Esquema experimental dos corpos de prova preparados para análises eletroquímicas. Fonte: Adaptado de Bragança, 2014 [14].



Figura 2: Detalhe da moldagem, cura, tratamento de superfície e exposição das amostras imersas em solução agressiva de sulfato de amônio por 365 dias. Fonte: os autores, 2022.



Figura 3: Esquema ilustrativo do arranjo de ensaio para a aplicação da técnica de OCP, RPL e EIS. Fonte: os autores, 2022.

As medidas de EIS foram realizadas mediante a aplicação de um sinal alternado de amplitude de 25 mV, com intervalo de frequência de 1 MHz a 0,05 Hz, e obtenção de dez pontos por década. Para a técnica de OCP e RPL foi utilizada uma taxa de varredura de 0,2 mV/s, e intervalo de -15 mV a 15 mV em relação ao potencial de circuito aberto. O eletrodo de referência foi utilizado na vertical. Para melhorar o contato elétrico foi utilizado uma esponja úmida na interface entre o concreto e o eletrodo.

2.1 Critérios de análise dos resultados

Os ensaios realizados nas amostras deste trabalho não possuem referência normativa no Brasil. Com isso, os resultados foram analisados com base nos valores descritos em normas e na literatura internacional [13]. Os critérios, bem como as referências utilizados para análise dos resultados dos ensaios de OCP estão descritos na Tabela 2:

Tabela	2:	Parâmetros	de	potencial	de	corrosão	da	armadura	de
concret	o a	rmado imers	so e	m soluções	s de	cloreto.			

Potencial de corrosão (mV) relativo ao eletrodo de referência de cobre/sulfato de cobre	Probabilidade de corrosão	Potencial de corrosão (mV) relativo ao eletrodo de referência de calomelano saturado
> -200	<10%	> -124
-200 > Ecorr > -350	± 50%	-124 > Ecorr > -274
< -350	>90%	< -274

Fonte: ASTM C876, 2015 [15].

É importante destacar que a ASTM 876 [15] apresenta os intervalos propostos de acordo com análises experimentais de corrosão por ataque de cloretos, não sendo o caso deste estudo (sulfato). Com isso, os resultados foram analisados considerando possíveis incertezas nos resultados.

Para o ensaio de RPL foram utilizados os critérios descritos na Tabela 3, na qual também consta a referência bibliográfica.

Tabela 3: Parâmetros de corrente de corrosão para análise da velocidade de corrosão da armadura do concreto armado.

NÍVEL DE CORROSÃO	icorr (μA/cm²)
Alta	> 1,0
Moderada	0,5 - 1,0
Baixa	0,1-0,5
Desprezível	< 0,1

FONTE: ANDRADE E ALONSO, 2004 [16].

Com relação ao ensaio de EIS, ressalta-se que se trata de uma técnica para a caracterização de uma grande variedade de sistemas eletroquímicos. A análise dos resultados de EIS, em amostras de concreto armado, é de alta complexidade, devido à sobreposição de arcos, no diagrama de Nyquist, provenientes de fenômenos simultâneos, e a ruídos da medida, associados à heterogeneidade das amostras que dificultam a análise. Como o objetivo deste estudo é determinar se, ao longo do tempo, houve aumento da corrosão da armadura, foi utilizada uma forma de apresentação dos resultados que facilita essa análise, e que já foi utilizada por outros autores [17].

Para isso, os dados obtidos nas medições foram tratados para que fossem inseridos no diagrama de Nyquist. Assim, apenas o arco que representa a impedância elétrica entre a armadura e o concreto foi representado [18]. Nos gráficos, todos os arcos obtidos a partir das medições, em uma mesma amostra, nas idades de 0, 7, 14, 21, 28, 63, 100, 182, 215 e 365 dias, são sobrepostos. A sobreposição facilita a identificação da variação entre os arcos ao longo do tempo. Caso ocorra diminuição do diâmetro do arco, há evidência de aumento da corrosão da armadura. A inexistência do arco



caracteriza a despassivação da armadura, com fortes indícios de corrosão [19].

3 Resultados

A seguir estão mostrados os resultados obtidos nos ensaios de OCP, RPL e de EIS. Devido à quantidade de resultados, para melhor compreensão, as análises foram realizadas separadamente para as amostras dos corpos de prova tipo REF com 0% de incorporador de ar, SA com 0% de incorporador de ar e SA com 1% de incorporador de ar. Após foi realizada uma análise em conjunto, com todas as amostras. A seguir, nas Figuras 4 e 5, estão mostrados os resultados dos ensaios de OCP e RPL, para os corpos de prova tipo REF, sem uso de incorporador de ar.



Figura 4: Resultados do ensaio de OCP para amostras tipo REF, sem incorporador de ar.



Figura 5: resultados do ensaio de RPL para amostras tipo REF, sem incorporador de ar.

Verifica-se, ao analisar as Figuras 4 e 5, que a probabilidade de corrosão das amostras ensaiadas apresentou resultados divergentes entre o ensaio de OCP e RPL, ou seja, no ensaio de OCP, nenhuma amostra apresentou baixa probabilidade de corrosão da armadura. Já no ensaio de RPL, três tipos de amostras ficaram na faixa de baixa probabilidade de corrosão.

Para o ensaio de OCP, é importante destacar que os valores de E_{corr} utilizados como limites para a identificação de

corrosão, ilustrados na Figura 4 e na Tabela 2, sugeridos pela norma ASTM C876-15 [15], são referentes ao eletrodo de calomelano saturado. Nessa norma está descrito que os parâmetros foram definidos para amostras imersas em solução de cloretos e que, para outras situações, tais como a do presente trabalho, outros critérios devem ser utilizados. Mesmo assim, os resultados aqui apresentados no ensaio de OCP mostraram que há dois grupos distintos no gráfico, o que permite uma análise qualitativa. Percebe-se que as amostras imersas em sulfato de amônia (REF-S-0%, REF-TS28-S-0% e REF-TS40-S-0%) possuem maior probabilidade de corrosão, haja vista que, ao longo do tempo, os valores das séries permaneceram entre -600 mV e -750 mV. Ainda, entre as amostras imersas em sulfato de amônia, a com tratamento de superfície TS40 é a que possui o melhor desempenho, seguida daquela com tratamento TS28 e, por fim, com pior desempenho, está a amostra sem tratamento de superfície (REF-S-0%). As séries imersas na cal (REF-0%, REF-TS28-0% e REF-TS40-0%) apresentaram valores mais negativos de potencial de corrosão (-400 mV a -600 mV). Este comportamento foi observado até 63 dias. Também foi observada a tendência de aumento dos valores de potencial de corrosão a partir desse período e, aos 365 dias, os valores ficaram em torno de -250 mV e -300 mV. Esse aumento dos valores de potencial de corrosão pode ser explicado pela formação do filme passivo na superfície da armadura [19].

Já, para os resultados do ensaio de RPL, mostrados na Figura 5, os parâmetros que determinam a probabilidade de corrosão também possuíram algumas incertezas, conforme relatado em alguns estudos [20] [21]. Em diversos trabalhos, observou-se que, entre 0,1 µA/cm² e 0,2 µA/cm², existe uma zona de incerteza e que esta faixa de variação deve ser usada como limite de despassivação [20]. Contudo, mesmo com essas incertezas, uma constatação importante dos resultados do ensaio de RPL é que também há dois grupos de resultados bem definidos, assim como no ensaio de OCP, ou seja, as amostras imersas em sulfato de amônia possuem probabilidade de corrosão maior do que as amostras imersas em cal. Esse comportamento, que já era esperado, é importante para evidenciar que os resultados dos ensaios de OCP e RPL estão coerentes entre si, quando é realizada uma análise qualitativa. Com isso, as possíveis divergências entre as conclusões da probabilidade de corrosão (análise quantitativa), dos ensaios de OCP e RPL, podem ser consequência de os critérios de OCP terem sido determinados para amostras imersas em soluções de cloretos, e não de sulfato de amônia. Outra possibilidade é que o arranjo de ensaio possua algum problema que interferiu nas medições.

As séries em solução agressiva tiveram valores de velocidade de corrosão acima de 0,2 μ A/cm² já nas primeiras idades. Segundo Goni e Andrade (1990) [20], o valor acima de 0,2 μ A/cm² deve ser considerado como risco para a durabilidade do concreto armado (corrosão ativa). Todas as séries em solução agressiva ficaram acima de 1,0 μ A/cm², aos 365 dias. A maior velocidade de corrosão foi da série sem tratamento REF-0%, com 1,92 μ A/cm², aos 365 dias. Também, entre as amostras imersas em sulfato de amônia, o melhor desempenho foi o da amostra com tratamento TS40 (1,08 μ A/cm²), seguido da amostra com tratamento TS28 (1,33



 μ A/cm²) e, por fim, da amostra sem tratamento de superfície (1,92 μ A/cm²). Contudo, todas as séries em solução agressiva estão na região considerada de corrosão ativa em todo o período de ensaio.

As séries com tratamento de superfície (REF-TS28-0% e REF-TS40-0%), imersas em solução de cal, permaneceram desde as primeiras idades com valores de velocidade de corrosão abaixo de 0,1 μ A/cm², e continuaram com essa tendência até 365 dias. Valores abaixo de 0,1 μ A/cm² indicam que a corrosão é desprezível e que a barra se encontra passivada [22]. A série sem tratamento de superfície (REF-0%) demorou mais para atingir a região considerada corrosão desprezível (abaixo de 0,1 μ A/cm². Dos 7 até 182 dias, a série oscilou entre 0,4 μ A/cm² e 0,2 μ A/cm². Somente aos 365 dias, a corrente de corrosão reduziu abaixo de 0,1 μ A/cm². Isso indica que os tratamentos de superfície auxiliaram na redução da velocidade de corrosão já nas primeiras idades.

Devido às incertezas já citadas, associadas à técnica de OCP e RPL, é importante o uso de mais técnicas para a determinação de corrosão, e esse é um dos motivos da aplicação da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, EIS, neste trabalho, pois, pela comparação dos resultados de diversas técnicas, é possível obter um diagnóstico mais preciso.

Com isso, na Figura 6 estão demonstrados os resultados dos ensaios de EIS realizados nas mesmas amostras, para comparação com os resultados de OCP e RPL. Os dados obtidos no ensaio de EIS foram tratados para que fosse representada nos gráficos somente a região de baixa frequência (região de interesse), na qual é possível identificar o arco capacitivo, que é resultado da capacitância da dupla camada formada entre o aço e o concreto, quando não há corrosão [11]. Quanto menor for o arco, menor será a resistência da dupla camada, ou seja, maior será o transporte de carga elétrica (corrente de corrosão). Em outras palavras, quanto menor o arco maior será a corrosão. A não existência de arco significa que a probabilidade de corrosão é elevada [11].

Ao analisar a Figura 6, é possível concluir que, para as amostras de REF com 0% de incorporador de ar, imersas em sulfato de amônia, foi observada uma alta probabilidade de corrosão, pois a sua resistência à corrosão diminuiu consideravelmente ao longo do tempo, fato evidenciado pela diminuição considerável do arco capacitivo, o que indica que houve diminuição da dupla camada; as amostras imersas em cal com tratamento de superfície TS28 e TS40 apresentam maior proteção contra a corrosão da armadura, em comparação às amostras sem tratamento. Nessas condições o tratamento de superfície TS28 é melhor do que o TS40.

Ao comparar os resultados de EIS com os ensaios de OCP e RPL, para as mesmas amostras, ficou evidenciado que o ensaio de RPL apresentou os mesmos resultados que o ensaio de EIS, com relação à probabilidade de corrosão, ou seja, aparentemente apenas o ensaio de OCP não mostrou resultados convergentes com os demais ensaios, RPL e EIS.



Figura 6: Resultados do ensaio de impedância para amostras tipo REF, sem incorporador de ar.

Contudo, ao analisar qualitativamente os resultados do ensaio de OCP, verificou-se que todas as amostras imersas em sulfato de amônia possuem maior probabilidade de corrosão do que aquelas imersas em cal, conforme esperado.

Portanto, pode-se concluir que há evidência de que o ensaio de OCP foi realizado corretamente, contudo, novamente há hipótese de que os valores padronizados como critério para caracterizar a probabilidade de corrosão não estão aderentes para este caso, visto que esses critérios foram desenvolvidos para ataques de cloretos, e não para sulfatos. Contudo, também é necessário considerar que o arranjo de ensaio poderia estar com algum problema que influenciou as medições. Esses fatos evidenciam a importância de serem aplicadas diversas técnicas de análise em conjunto, tal como no presente estudo que utilizou OCP, RPL e EIS.

Na Tabela 4 é mostrado um resumo dos resultados de OCP, RPL e EIS, realizados nas amostras de referência. Percebe-se que os resultados de RPL e EIS estão coerentes entre si.

sem incorporador	r de ar.					
PROBABILIDADE DE						
	CORROSÃO					
	ОСР	I _{corr}	EIS			
REF-0%	Incerta	Baixa	Baixa			
REF-S-0%	Alta	Alta	Alta			
REF-TS28-0%	Alta	Baixa	Baixa			
REF-S-TS28- 0%	Alta	Alta	Alta			
REF-TS40-0%	Alta	Baixa	Baixa			
REF-S-TS40- 0%	Alta	Alta	Alta			

Tabela 4: Resumo dos resultados de OCP, RPL e EIS na série referência, sem incorporador de ar.

As Figuras 7, 8 e 9 mostram os resultados obtidos para as amostras com sílica ativa e 0% de incorporador de ar.



Figura 7: Resultados do ensaio de OCP para amostras tipo SA, sem incorporador de ar.



Figura 8: Resultados do ensaio de RPL para amostras tipo SA, sem incorporador de ar.



Figura 9: Resultados do ensaio de impedância para amostras tipo SA, sem incorporador de ar.

Ao analisar os gráficos das Figuras 7, 8 e 9, percebe-se o mesmo comportamento daquele verificado para as amostras sem sílica ativa e sem incorporador de ar. Constata-se que novamente houve divergências sobre a probabilidade de corrosão entre os ensaios de OCP. Observa-se que o comportamento das amostras com sílica ativa, nos ensaios de

OCP, RPL e EIS, é qualitativamente o mesmo apresentado anteriormente para as amostras sem sílica ativa. Os resultados da probabilidade de corrosão estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5: Resumo dos resultados de OCP, RPL e EIS na série com sílica ativa, sem incorporador de ar.

PROBABILIDADE DE CORROSÃO					
	ОСР	I _{corr}	EIS		
SA-0%	Incerta	Baixa	Baixa		
SA-S-0%	Alta	Alta	Alta		
SA-TS28-0%	Alta	Baixa	Baixa		
SA-S-TS28-0%	Alta	Média	Alta		
SA-TS40-0%	Incerta	Baixa	Baixa		
SA-S-TS40-0%	Alta	Média	Alta		

Nas Figuras 10, 11 e 12 são apresentados os resultados dos ensaios de OCP, RPL e EIS para as amostras com sílica ativa e com 1% de incorporador de ar.



Figura 10: Resultados do ensaio de OCP para amostras tipo SA, com incorporador de ar.



Figura 11: Resultados do ensaio de RPL para amostras tipo SA, com incorporador de ar.



Figura 12: Resultados do ensaio de impedância para amostras tipo SA, com incorporador de ar.

Verifica-se que as séries em solução agressiva tiveram valores de velocidade de corrosão acima de 0,2 μ A/cm² já nas primeiras idades, e continuaram com essa tendência até os 365 dias, indicando corrosão ativa [20]. Entre as séries com sílica ativa, a série com incorporador de ar apresentou velocidades de corrosão mais elevadas, se comparada à série sem uso de incorporador de ar. Esse aumento foi de 70,8% (séries sem tratamento), 47,9% (séries com TS28) e 193,5% (série com TS40), aos 365 dias.

Conforme a Figura 11, entre as séries em solução de sulfato de amônio, o melhor desempenho é, em sequência do melhor para o pior: com tratamento de superfície TS28 (1,33 μ A/cm²), com tratamento de superfície TS40 (1,53 μ A/cm²), e sem tratamento de superfície (3,07 μ A/cm²). Devido à maior porosidade intencional do traço do concreto, foi possível verificar um aumento significativo da velocidade de corrosão de todas as séries em solução agressiva, pois a porosidade aumenta o tamanho dos poros e das ligações entre eles e, com isso, facilita a penetração da solução agressiva para o interior do corpo de prova facilitando a ocorrência da corrosão.

Verificou-se novamente que há divergência nos resultados de probabilidade de corrosão, entre os ensaios de OCP em relação aos ensaios de RPL e EIS. Porém, novamente o ensaio de OCP representa bem a diferença de desempenho entre as amostras imersas em solução agressiva e em cal. Isso indica novamente que o critério do ensaio de OCP pode estar descalibrado para imersão em soluções de sulfato, visto que foi desenvolvido para soluções de cloretos, ou que há um erro nas medições. Os resultados das conclusões de probabilidade de corrosão de cada ensaio constam na Tabela 6.

Tabela 6: Resumo dos resultados de OCP, RPL e EIS na série com sílica ativa, com incorporador de ar.

PROBABILIDADE DE CORROSÃO				
	ОСР	lcorr	EIS	
SA-1%	Incerta	Baixa	Baixa	
SA-S-1%	Alta	Alta	Alta	
SA-TS28-1%	Incerta	Baixa	Baixa	
SA-S-TS28-1%	Alta	Alta	Alta	
SA-TS40-1%	Alta	Baixa	Baixa	
SA-S-TS40-1%	Alta	Alta	Alta	

4 Conclusões

Neste trabalho, o efeito da corrosão da armadura de concreto armado, imerso em sulfato de amônio, com o uso de dois tratamentos de superfície (TS28 e TS40), aliados ao uso de adições minerais e ar incorporado, puderam ser observados. Desse modo, é possível concluir o seguinte para as amostras:

- Os ensaios de RPL e EIS apresentaram conclusões convergentes sobre a probabilidade de corrosão da armadura e o ensaio de OCP apresentou conclusões divergentes dos demais ensaios.
- Considerados os resultados dos ensaios de RPL e EIS preponderantes em relação ao ensaio de OCP, todas as amostras imersas em sulfato de amônia possuem alta probabilidade de corrosão.
- É importante utilizar diversas técnicas para determinação da probabilidade de corrosão das armaduras de concreto pois, caso alguma apresente resultados divergentes, é possível realizar uma análise conjunta dos resultados, assim como realizado neste trabalho.
- As amostras com tratamento de superfície TS40 e TS28 possuem melhor desempenho, mesmo para as amostras com alta probabilidade de corrosão, pois apresentam uma velocidade de corrosão inferior às amostras sem tratamento.
- O ensaio de EIS foi eficiente para análises qualitativas de corrosão da armadura.
- Para análise da corrosão da armadura de amostras de concreto, os ensaios de OCP, RPL e EIS se apresentaram como uma boa opção para serem utilizadas em conjunto, pois, qualitativamente, apresentam os mesmos resultados.
- O uso de aditivo incorporador de ar nas amostras em solução agressiva aumentou consideravelmente a velocidade da corrente de corrosão.
- No ensaio de OCP, os valores de potencial de corrosão utilizados como critério para a determinação da probabilidade de corrosão não apresentaram conclusões satisfatórias para amostras imersas em sulfato de amônio, ou seja, não houve um bom resultado quantitativo. Contudo, qualitativamente, os resultados de OCP foram satisfatórios, pois eles indicaram que as amostras imersas em cal possuem menor probabilidade de corrosão do que aquelas imersas em sulfato de amônia. Esse comportamento foi apresentado também



nos ensaios de RPL e EIS. Com isso, há evidência de que os critérios utilizados para a determinação da probabilidade de corrosão, para o ensaio de OCP, devem ser revistos, quando as amostras estão imersas em sulfato de amônio, visto que a norma ASTM C876 utilizou soluções de cloretos para a determinação dos seus critérios. Contudo, não se pode descartar a hipótese de que a divergência dos resultados ocorreu por erro de medição devido a problemas no arranjo de ensaio.

Acknowledgements

The authors thank LACTEC and Universidade Federal do Paraná (UFPR) for their support and infrastructure. The authors would also like to acknowledge the Post-graduate Programme in Civil Engineering (PPGEC) of UFPR.

References

- HOOTON, R. D. Influence of silica fume replacement of cement on physical properties and resistance to sulfate attack, freezing and thawing, and alkali-silica reactivity.
 ACI Materials Journal, Vol. 90, p. 143 – 151, 1993.
- [2] Al-AKHRAS, N. M. Durability of metakaolin concrete to sulfate attack. Cement and Concrete Research, Vol. 36, p. 1727 – 1734, 2006.
- [3] MÜLLAUER, W.; R.E. Beddoe, D. Heinz, Leaching behaviour of major and trace elements from concrete: Effect of fly ash and GGBS. Cement and Concrete Composites, Vol. 58, p. 129–139, 2015.
- [4] AMIN, M. Performance of Concrete with Blended Binders in Sulfuric Acid and Ammonium Sulphate Solutions. 125 f. A Thesis submitted to the Faculty of Graduate Studies of The University of Manitoba. Canadá, 2017.
- [5] GIRARDI, R.; DI MAGGIO, R. Resistance of concrete mixtures to cyclic sulfuric acid exposure and mixed sulfates: Effect of the type of aggregate. Cement and Concrete Composites, Vol. 33, n. 2, p. 276–285, 2011.
- [6] MILETIC. S.; ILIC, M.; RANOGAJEC, J.; MARINOVIC-NEDUCIN. R.; DJURIC, M. PORTLAND ASH CEMENT DEGRADATION IN AMMONIUM-SULFATE SOLUTION. Cement and Concrete Composites, Vol. 1, n. 5, p. 713-725, 1998.
- [7] XIONG, C.; JIANG, L.; XU, Y.; et al. Deterioration of pastes exposed to leaching, external sulfate attack and the dual actions. Construction and Building Materials, Vol. 116, p. 52–62, 2016.
- [8] WANG, Y.; AN, M.; YU, Z.; HAN, S.; JI, W. Durability of reactive powder concrete under chloride-salt freeze– thaw cycling. Materials and Structures, Vol. 50, p. 1-9, 2017.
- [9] BAXI, C., AND PATEL, S. K. "Concrete exposed to calcium ammonium nitrate." In: Gjorv, O.E., Sakai, K., Banthia, N. (eds.) Concrete under severe conditions 2: environment and loading, London, p. 76-83, 1988.
- [10] XU, P.; JIANG, L.; GUO, M. Z.; et al. Influence of sulfate salt type on passive film of steel in simulated concrete pore solution. Construction and Building Materials, Vol. 223, p. 352–359. Elsevier Ltd, 2019.

- [11] RIBEIRO, D. V; SALES, A; SOUSA, C. A. C; ALMEIDA, F. C; CUNHA, M. P; LOURENÇO, M. Z; HELENE, P. Corrosão em estruturas de concreto Armado: teoria, controle e métodos de análise - 1. ed. Rio de Janeiro. Elsevier, 2014.
- [12] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.NBR NBR 12655: Concreto de cimento Portland - Preparo, controle, recebimento e aceitação - Procedimento, 2015.
- [13] _____. NBR 5738: Concreto Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova, 2015.
- [14] BRAGANÇA, M. D. G. P. Avaliação e monitoramento dos mecanismos de deterioração do concreto exposto aos íons cloreto e sulfato e o efeito da adição de NANO-Fe₃O₄ por espectroscopia de impedância eletroquímica. Tese (doutorado). UFPR. Curitiba, Brasil, 2014.
- [15] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM. C 876-15. Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete. Estados Unidos: Standard Worlwide, 2015.
- [16] ANDRADE, C; ALONSO, C. 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, n9, p. 623-643,2004.
- [17] RIBEIRO, D. V; SOUZA, C. A. C; ABRANTES, J. C. C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. Ibracon Structures and Materials Journal, Vol. 8, p. 529-546, 2015.
- [18] DAWSON, J. L.; FARRELL, D. M.; AYLOTT, P. J.; HLADKY, K. Corrosion monitoring using electrochemical noise measurements. New Orleans. J-GLOBAL, p. 89-31, 1989.
- [19] ROCHA, F, C. 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). UFPR. Curitiba, Brasil, 2012.
- [20] GONI, S.; ANDRADE, C. Synthetic concrete pore solution chemistry and rebar corrosion rate in the presence of chlorides. Cement and Concrete Research, Vol. 20, n. 4, p. 525-539, 1990.
- [21] ORTOLAN, V. K.; MANCIO, M.; TUTIKIAN, B. F. Evaluation of the influence of the pH of concrete pore solution on the corrosion resistance of steel reinforcement. Journal of Building Pathology and Rehabilitation, Vol. 1, n. 1, 2016.
- [22] MCKENZIE, S. G. Techniques for monitoring corrosion of steel in concrete. Corrosion Prevention & Control, 34 (1), 11, 1987.