



## Coeficiente de difusão aparente de oxigênio e o controle da corrosão de armaduras revestidas com primers

E. Pazini Figueiredo<sup>1\*</sup> , C. Andrade<sup>2</sup> 

\* Autor de Contato: [epazini@terra.com.br](mailto:epazini@terra.com.br)

DOI: <http://dx.doi.org/10.21041/ra.v8i3.336>

Recepção: 13/07/2018 | Aceitação: 01/08/2018 | Publicação: 31/08/2018

### RESUMO

O presente trabalho avalia a influência de cinco diferentes tipos de revestimentos aplicados sobre as armaduras no coeficiente de difusão aparente de oxigênio ( $D_{ap}(O_2)$ ) e sobre a intensidade de corrosão ( $I_{corr}$ ) em comparação com um revestimento de referência composto por uma argamassa de cimento e areia. O fluxo de oxigênio ( $J(O_2)$ ) até a armadura foi medido pelo método potencioestático no estado estacionário. A intensidade de corrosão ( $I_{corr}$ ) foi monitorada pela técnica de Resistência de Polarização ( $R_p$ ). Avaliações referentes a porosidade dos revestimentos foram feitas por meio de lupas, microscopia ótica e SEM. Os revestimentos que representam sistemas de proteção por barreira mostraram-se, nas condições ensaiadas, menos permeáveis ao oxigênio. Os valores de coeficiente de difusão aparente ( $D_{ap}(O_2)$ ) variaram de  $2,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  até  $4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ , ocasionando variações nas intensidades de corrosão medidas ( $I_{corr}$ ), devido ao controle catódico no processo de corrosão.

**Palavras-chave:** concreto armado; controle da corrosão; difusão de oxigênio; primers.

**Citar como:** E. Pazini Figueiredo, C. Andrade (2018), "*Coeficiente de difusão aparente de oxigênio e o controle da corrosão de armaduras revestidas com primers*", Revista ALCONPAT, 8 (3), pp. 288-300, DOI: <http://dx.doi.org/10.21041/ra.v8i3.336>

<sup>1</sup> Professor Titular da Escola de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Goiás, Praça Universitária, s/n, Setor Universitário, Goiânia-GO 74.605-220, Brasil.

<sup>2</sup> International Center for Numerical Methods in Engineering. CIMNE. UPC, Spain.

### Informações legais

Revista ALCONPAT é uma publicação trimestral da Associação Latino-Americana de Controle de Qualidade, Patologia e Recuperação de Construção, Internacional, A.C., Km. 6, antiga estrada para Progreso, Mérida, Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893, [alconpat.int@gmail.com](mailto:alconpat.int@gmail.com), Website: [www.alconpat.org](http://www.alconpat.org)

Editor responsável: Dr. Pedro Castro Borges. Reserva de direitos de uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos concedidos pelo Instituto Nacional de Direitos Autorais. Responsável pela última atualização deste número, Unidade de Informática ALCONPAT, Eng. Elizabeth Sabido Maldonado, Km. 6, antiga estrada para Progreso, Mérida, Yucatán, C.P. 97310.

As opiniões expressas pelos autores não refletem necessariamente a posição do editor.

É totalmente proibida a reprodução total ou parcial dos conteúdos e imagens da publicação sem autorização prévia do ALCONPAT International A.C.

Qualquer discussão, incluindo a resposta dos autores, será publicada no segundo número do ano 2019, desde que a informação seja recebida antes do fechamento do primeiro número do ano de 2019.

## Apparent diffusion coefficient of oxygen and corrosion control of reinforcement rebar coated with primers

### ABSTRACT

The present work evaluates the influence of five different types of coatings (primers) applied on the steel reinforcement on the apparent diffusion coefficient of oxygen ( $D_{ap} (O_2)$ ) and on the corrosion intensity ( $I_{corr}$ ) in comparison with a reference coating composed of a cement-sand mortar. Oxygen flow ( $J (O_2)$ ) until the rebar was measured by potentiostatic method in the steady state. The corrosion intensity ( $I_{corr}$ ) was monitored by the Polarization Resistance technique ( $R_p$ ). Evaluations for porosity of coatings were made through magnifying glasses, optical microscopy and SEM. The primers that represent barrier protection systems were, under the conditions tested, less permeable to oxygen. The apparent diffusion coefficient values ( $D_{ap} (O_2)$ ) ranged from  $2.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  to  $4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ , causing variations in the corrosion intensity measurements ( $I_{corr}$ ), due to the cathodic corrosion process control.

**Keywords:** reinforced concrete; corrosion control; diffusion of oxygen; primers.

## Coeficiente de difusión aparente de oxígeno y el control de la corrosión de armaduras revestidas con primers

### RESUMEN

El presente trabajo evalúa la influencia de cinco diferentes tipos de revestimientos aplicados en armadura sobre el coeficiente de difusión aparente de oxígeno ( $D_{ap} (O_2)$ ) y de la intensidad de corrosión ( $I_{corr}$ ) en comparación con un revestimiento compuesto por un mortero de cemento y arena. El flujo de oxígeno ( $J (O_2)$ ) hasta la armadura se midió por método potenciostático en el estado estacionario y la intensidad de corrosión ( $I_{corr}$ ) fue monitoreada por la técnica de Resistencia de polarización ( $R_p$ ). Evaluaciones respecto a la porosidad de recubrimientos fueron hechas a través de lupas, microscopio óptico y SEM. Los revestimientos que representan sistemas de protección por barrera estaban, bajo las condiciones probadas, menos permeables al oxígeno. Los valores del coeficiente de difusión aparente ( $D_{ap} (O_2)$ ) varió de  $2.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  a  $4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ , provocando variaciones en la intensidad de las mediciones de corrosión ( $I_{corr}$ ), debido al control de la corrosión por el proceso catódica.

**Palabras clave:** concreto armado; control de la corrosión; difusión de oxígeno; primers.

## 1. INTRODUÇÃO

As armaduras das estruturas de concreto armado, normalmente, encontram-se protegidas da corrosão por uma camada passiva de óxidos formada devido a alta alcalinidade do concreto, o que determina o chamado estado de passivação das armaduras. Essa camada protege indefinidamente a armadura da corrosão, enquanto o concreto preservar sua boa qualidade, não fissurar e não ter suas características físicas ou mecânicas alteradas devido à ação de agentes agressivos externos. A camada passivante é desestabilizada pela diminuição do pH do concreto no entorno das armaduras até valores inferiores a 9, devido à carbonatação do concreto, ou pela penetração de íons cloreto através da porosidade do concreto, atingindo limites críticos, levando a despassivação e início do processo corrosivo. Uma vez rompida a camada de passivação e desencadeado o processo corrosivo, a resistividade e a temperatura do concreto e o fluxo de oxigênio até a superfície da armadura são os principais fatores controladores da propagação da corrosão (Gjorv; Vennesland; El-Busidy, 1986; Andrade et al., 1990; Castelotte et al., 2001; Francinete; Figueiredo, 1997).

As reações de corrosão podem ser controladas por diversos fatores, conforme ilustram os diagramas da Figura 1. Esses fatores alteram as características de polarização da armadura.

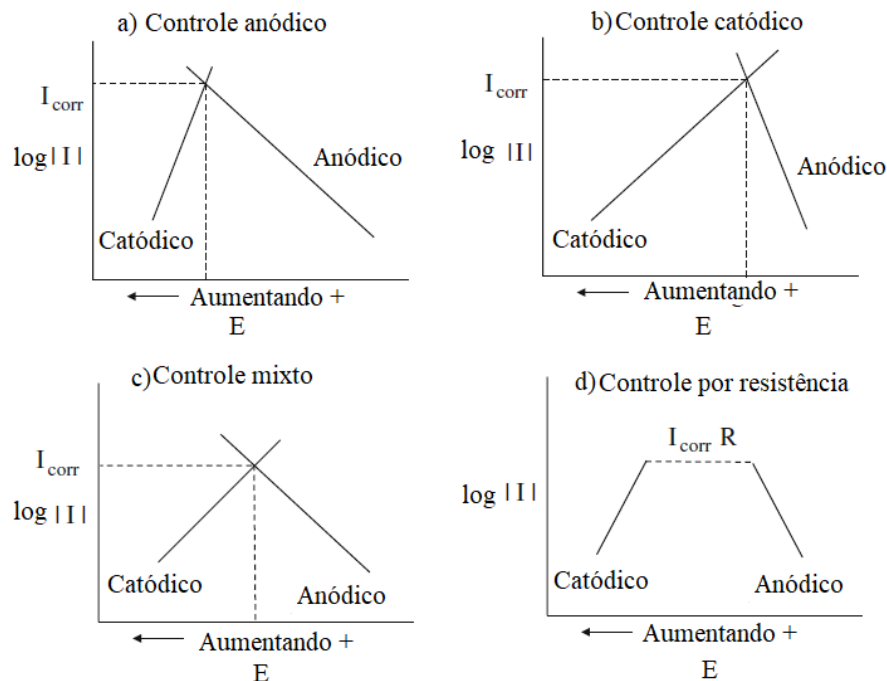


Figura 1. Diagrama de Evans, mostrando a influência dos processos de controle anódico, catódico, misto e por resistência ôhmica sobre a intensidade de corrosão (McCafferty, 2009).

Quando a polarização ocorre principalmente no ânodo, a reação de corrosão é controlada anodicamente e a reação de dissolução do metal é diminuída. Quando a resistividade do eletrólito (concreto) é muito elevada, a ponto de impedir a movimentação iônica, a corrente resultante é insuficiente para polarizar o ânodo e o cátodo. Nesse caso, as reações de corrosão estão sob controle de resistência. Na prática, as reações ocorrem na mesma intensidade no ânodo e no cátodo e, portanto, tem-se um controle misto. O controle catódico ocorre quando a reação de redução do oxigênio (Equação 1) é restringida pela diminuição do acesso do oxigênio até a região catódica, limitando o consumo de elétrons provenientes da região anódica e, conseqüentemente, controlando a cinética da corrosão.



A presença de oxigênio na superfície da armadura é essencial para que ocorram as reações de redução nas áreas catódicas. O coeficiente de difusão de oxigênio no concreto é uma propriedade do concreto muito importante e determinante na durabilidade das estruturas de concreto armado (Page; Lambert, 1987; Helene, 1993; Hansson, 1993). Em alguns estudos, o fluxo de oxigênio medido é utilizado para prever a durabilidade da armadura do concreto, baseado na relação entre a dissolução anódica, ou corrosão, e a quantidade de oxigênio que pode ser reduzida nas áreas catódicas (Andrade et al., 1990). Kobayashi e Shutton (1991) e Tuutti (1982) estudaram a influência da relação água/cimento, a espessura do cobrimento, a umidade do ar e o grau de saturação dos poros, a presença de adições ao cimento e as condições de cura do concreto sobre a difusão de oxigênio através do concreto.

A restrição ao acesso de oxigênio até a armadura é um dos requisitos de desempenho que os revestimentos aplicados sobre a armadura, ou mesmo as argamassas de reparo e as pinturas de proteção superficial, devem atender para cumprir com eficiência as funções de restabelecimento e preservação da proteção e controle da corrosão das armaduras.

A medida do coeficiente de difusão aparente de oxigênio ( $D_{ap}(O_2)$ ) através do revestimento de concreto ou através dos revestimentos aplicados sobre a armadura mostram as condições de suprimento de oxigênio até as regiões catódicas que regulam a cinética da corrosão nas regiões anódicas.

Atualmente, para compor um sistema de reparo de estruturas de concreto atacadas pela corrosão, o meio técnico dispõe de uma significativa quantidade de revestimentos (*primers*) que são aplicados sobre a armadura. Os mecanismos de proteção exercidos por esses revestimentos podem ser por barreira, repassivação inibição e proteção catódica. Na prática, geralmente, ocorre a ação conjunta de dois ou mais mecanismos de proteção (Figueiredo, 1994).

Conhecer a composição e as propriedades dos revestimentos que estão diretamente relacionadas com a capacidade de proteção e controle da corrosão é importante para a avaliação global do desempenho dos revestimentos (*primers*). Essas informações também são importantes no momento em que os profissionais necessitam escolher os produtos mais apropriados para uma determinada situação. Assim sendo, o presente trabalho tem o objetivo de avaliar a influência de cinco diferentes tipos de revestimentos, especificados para proteção das armaduras, sobre o coeficiente de difusão aparente de oxigênio ( $D_{ap}(O_2)$ ) e sobre a intensidade de corrosão ( $I_{CORR}$ ), em comparação a um revestimento de referência (argamassa de cimento e areia).

## 2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiais empregados e corpos de prova

Para a realização do experimento foram moldados corpos de prova prismáticos de argamassa nas dimensões 20 mm x 55 mm x 80 mm. A argamassa de referência foi produzida no traço em massa 1:3 (cimento e areia) e relação água/cimento igual a 0,50. Na água de amassamento foi misturado 3 % de  $CaCl_2$ , em relação à massa de cimento, para promover a despassivação das armaduras. O cimento utilizado foi o de alta resistência inicial. A Tabela 1 mostra as composições química e mineralógica e as características físicas e mecânicas do cimento Portland empregado para produzir os corpos de prova.

Tabela 1. Composição química e mineralógica e características físicas e mecânicas do cimento empregado nos experimentos.

Composição Química	Resultado (%)
CaO	61,34
SiO <sub>2</sub>	18,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,28
SO <sub>3</sub>	3,04
MgO	1,51
K <sub>2</sub> O	1,04
Na <sub>2</sub> O	0,15
Cl <sup>-</sup>	0,02
P.F.	3,13
R.I.	1,92
Composição Mineralógica	Resultado (%)
C <sub>3</sub> S	60,54
C <sub>2</sub> S	6,85
C <sub>4</sub> AF	9,98
C <sub>3</sub> A	8,84

Características Mecânicas	Resultado (MPa)
Resistência à compressão (3dias)	27,8
Resistência à compressão (28dias)	59,1
Características Físicas	Resultado
Início de pega	85 minutos
Fim de pega	150 minutos
Peso específico	3,15 g/cm <sup>3</sup>

Em cada corpo-de-prova foram colocadas duas barras do tipo CA 50 de 6 mm de diâmetro e 8 cm de comprimento, afim de se obter a duplicação dos resultados. A Tabela 2 apresenta a composição química do aço empregado no experimento.

Tabela 2. Composição química do aço.

Elemento	Composição (%)
Fe (Ferro)	98,94
C (Carbono)	0,17
Mn (Manganês)	0,59
Si (Silício)	0,25
P (Fósforo)	0,02
S (Enxofre)	0,03

Antes das barras serem imersas nos corpos de prova, as mesmas passaram por um processo de limpeza, segundo as recomendações da ASTM G1 (1999). Com o auxílio de uma fita isolante foi delimitada uma área de estudo de 5,6 cm<sup>2</sup>, sobre a qual foi aplicado o revestimento protetor da armadura (*primer*). Entre as duas barras de estudo foi colocada uma barra de grafite para atuar como contra-eletrodo. A Figura 2 mostra detalhes do corpo de prova utilizado no experimento. A Tabela 3 apresenta as características dos revestimentos fornecidas pelos fabricantes.

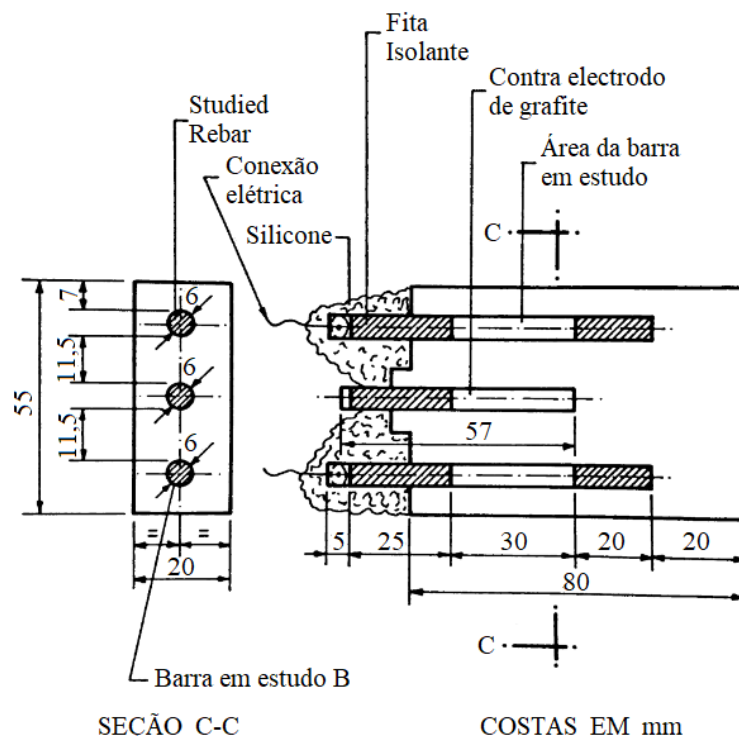


Figura 2. Detalhe do corpo-de-prova.

Tabela 3. Características dos revestimentos estudados fornecidas pelos fabricantes.

Rev.	Composição	Componentes	Espessura recém aplicada ( $\mu\text{m}$ )	Densidade $\delta$ (kg/l)	pH
1	Cimento + polímero termoplástico + cargas especiais	Bicomponente	1000 a 2000 (recém aplicado em 2 demãos)	1,90	> 10
2	Cimento + polímero termofixo + inibidor ( $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ )	Tricomponente	1000 a 2000 (recém aplicado em 2 demãos)	2,00	N.E.
3	Epóxi + zinco	Monocomponente	135 $\mu\text{m}$ /demão (recém aplicado em 2 demãos)	2,00	N.E.
4	Epóxi	Bicomponente	N.E.	N.E.	N.E.
5	Polímero + chumbo	Monocomponente	20 $\mu\text{m}$ /demão (filme seco)	1,36 $\pm$ 0,05	9,4 $\pm$ 0,2

N.E. (Não especificado)

Após a moldagem, os corpos-de-prova foram armazenados em câmara de 100 % de umidade relativa, permanecendo nessas condições por mais de 100 dias. Na segunda etapa, até a realização do ensaio, os corpos-de-prova ficaram na condição de parcialmente submerso, afim de promover a corrosão das armaduras. As medidas de fluxo de oxigênio ( $J(\text{O}_2)$ ) foram realizadas quando os corpos de prova completaram 1 ano.

## 2.2 Metodologias de ensaio e avaliações

O fluxo de oxigênio através de um material é influenciado pela sua espessura e pela interconectividade da sua rede porosa. Neste sentido, foram feitas medidas das espessuras de cada demão e total dos revestimentos recém aplicados (estado fresco), empregando um medidor de espessura de películas frescas sobre uma placa de vidro, conforme mostra a Figura 3. A espessura dos revestimentos secos, a estimativa do tamanho dos poros e sua interconectividade foi avaliada por meio de lupa, microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. A lupa com aumento de 4 vezes foi empregada para identificar defeitos superficiais dos revestimentos. Estas avaliações também foram importantes para detectar por comparação possíveis alterações superficiais existentes após o término dos ensaios e ruptura dos corpos de prova. Quando superficialmente eram detectadas imperfeições, com suspeita de que pudessem ter continuidade e atingir a armadura, fazia-se uso do estereomicroscópio para observar e fotografar os defeitos com mais aumentos. Em várias momentos, ao adentrar através do defeito ou porosidade superficial da segunda demão, foi possível identificar a presença da primeira demão, chegando-se a conclusão de que o poro não apresentava continuidade. Nesse sentido fica evidente a importância do número de demãos para que o revestimento cumpra sua função de barreira. A microscopia por SEM possibilitou estimar o tamanho dos poros e a espessura dos revestimentos endurecidos, identificar elementos e composição de forma semi-quantitativa e observar a presença de resina no interior da porosidade, de forma a interromper a continuidade dos poros. Enquanto a espessura e a porosidade dos revestimentos estão associados ao mecanismo de proteção por barreira das armaduras, o elevado valor do pH dos revestimentos é fundamental para ativar o mecanismo de proteção por repassivação (FIGUEIREDO, 1994). O pH dos revestimentos foi medido com equipamento dotado de eletrodos combinados de vidro e calomelano, com intervalo de pH de 0 à 14. As medidas de pH foram obtidas 15 minutos após a mistura dos componentes dos revestimentos.



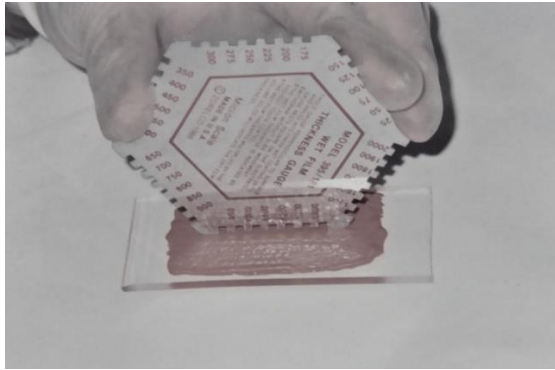


Figura 3. Medição da espessura do revestimento 1 recém aplicado.

A intensidade de corrosão ( $I_{CORR}$ ) foi medida através da técnica de resistência de polarização, onde uma polarização de  $\pm 10$  mV em torno do potencial de corrosão ( $E_{CORR}$ ) foi aplicada. As mudanças de intensidade resultantes da aplicação da diferença de potencial foram determinadas com uma velocidade de varredura de 10mV/min. A  $I_{CORR}$  foi calculada utilizando a equação de STERN e GEARY (1957). A queda da resistência ôhmica do material que envolve a armadura foi compensada através da retroalimentação positiva entre os eletrodos de trabalho (armadura) e o eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado) (ANDRADE; GONZALEZ, 1978). Para determinar o fluxo de oxigênio até a superfície da armadura no interior do corpo de prova, foi medida a intensidade de corrente catódica ( $I_{cat}$ ) a um potencial constante de -750 mV em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS). Neste nível de potencial a única reação catódica possível é a redução de oxigênio (GJORV et al, 1986; ANDRADE et al, 1990). A intensidade catódica ( $I_{cat}$ ) foi medida quando a curva corrente catódica versus tempo alcançou o chamado estado estacionário. Depois de 24 horas de ensaios foi possível verificar que todas as armaduras revestidas encontraram seus estados estacionários, conforme ilustra a Figura 4.

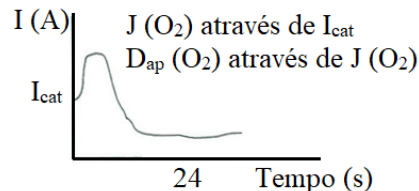


Figura 4. Típica curva intensidade de corrente catódica versus tempo obtida nos ensaios realizados.

Com o valor de  $I_{cat}$  no estado estacionário aplicou-se a lei de Faraday para obter o fluxo de oxigênio ( $J(O_2)$ ) até a armadura.

$$J(O_2) = \frac{I_{cat}}{n \cdot F} \quad (\text{Equação 2}) \quad (\text{GJORV et al, 1986})$$

onde,

$J(O_2)$  → fluxo de oxigênio em mol/segundo;

$I_{cat}$  → intensidade de corrente catódica no estado estacionário em amper (A);

$n$  → número de elétrons consumidos (4);

$F$  → constante de Faraday (96500 coulomb/mol).

A partir do fluxo de oxigênio ( $J(O_2)$ ), e utilizando a primeira lei de Fick, calculou-se o coeficiente de difusão aparente de oxigênio,  $D_{ap}(O_2)$ .

$$D_{ap}(O_2) = \frac{J(O_2) \cdot e}{S \cdot C_o} \quad (\text{Equação 3}) \quad (\text{PAGE; LAMBERT, 1987})$$

onde,

- $D_{ap}(O_2)$  → coeficiente de difusão aparente do oxigênio em  $\text{cm}^2/\text{s}$ ;
- $J(O_2)$  → fluxo de oxigênio em  $\text{mol/s}$ ;
- $e$  → espessura do revestimento em  $\text{cm}$  (0,7  $\text{cm}$ );
- $S$  → área em estudo em  $\text{cm}^2$  (5,6  $\text{cm}^2$ );
- $C_o$  → concentração de oxigênio em uma solução saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  em  $\text{mol/cm}^3$  (1,06 x 10<sup>-6</sup>  $\text{mol/cm}^3$ , segundo PAGE, LAMBERT, 1987)

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 5 mostra exemplos de imagens obtidas por microscopia ótica e eletrônica de varredura (SEM). Durante as obtenções e avaliações das imagens foi possível estimar as espessuras e o tamanho dos poros dos revestimentos secos aplicados sobre as armaduras, bem como avaliar a interconectividade dos poros. Os resultados encontram-se na Tabela 4. Na Tabela 4 também encontram-se os as espessuras dos revestimentos recém aplicados em cada demão, a espessura total fresca e os valores de pH dos revestimentos.

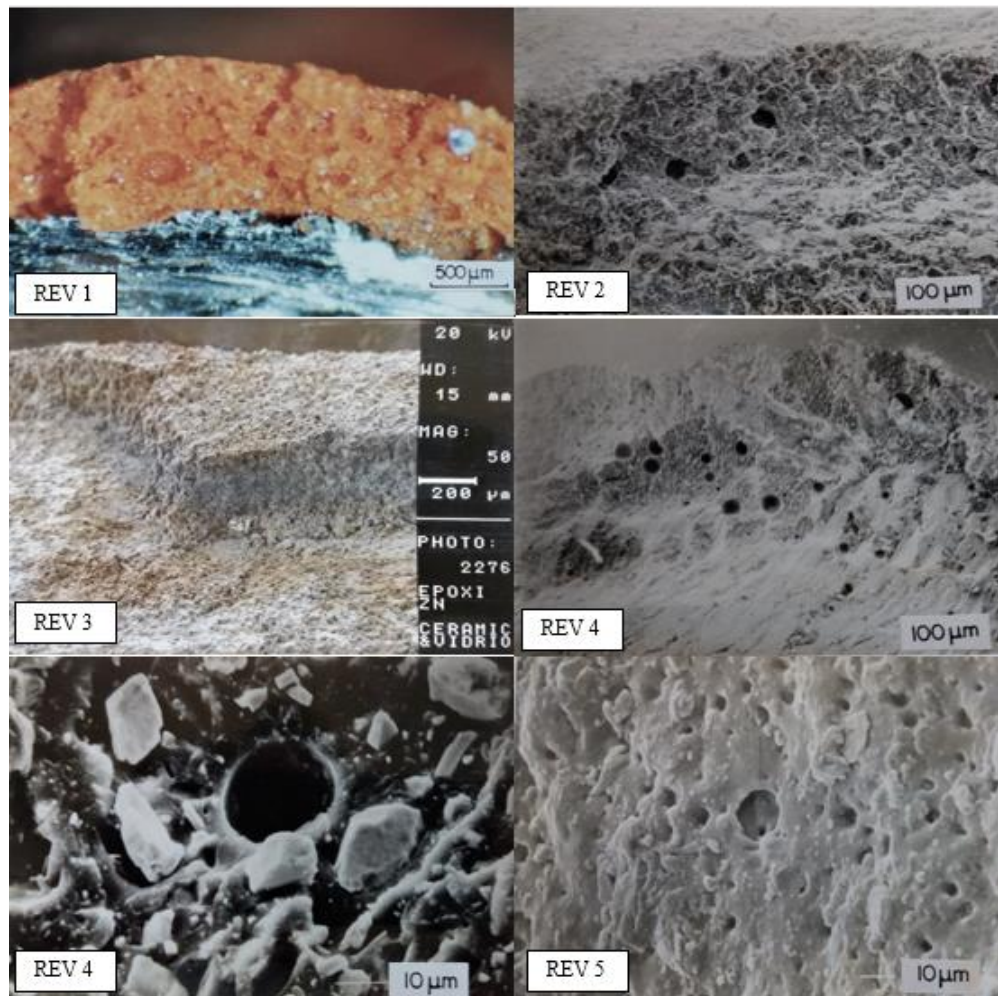


Figura 5. Microfotografias obtidas por microscopia ótica e eletrônica de varredura (SEM).



Tabela 4. Resultados das avaliações com medidor de espessura no estado fresco, lupa, microscopia ótica, SEM e pH.

Rev.	Espessura recém aplicada ( $\mu\text{m}$ )				Espessura seca ( $\mu\text{m}$ )	Dimensão dos poros ( $\mu\text{m}$ )	Conectividade dos poros	pH
	1 <sup>a</sup> demã o	2 <sup>a</sup> demã o	3 <sup>a</sup> demã o	Total				
Refer	-	-	-	-	7000 (*)	1000 (***)	Existência de conectividade	13,15
1	550	550	-	1100	1000	$\leq 250$	Frequentement e interrompida pela presença de resina e pela sobreposição das demãos	12,53
2	700	650	-	1350	800	$\leq 100$	Frequentement e interrompida pela sobreposição das demãos	11,47
3	175	175	-	350	330	$\leq 50$	Apesar da baixa porosidade, a pouca presença de resina e elevada de zinco permitem muita conectividade entre os poros	8,48
4	350	-	-	350	500 (**)	$\leq 40$	Sem conectividade	10,91
5	100	100	100	300	250	$\leq 20$	Elevada presença de poros pequenos com possibilidade de conexões	8,31

\* A argamassa de referência também encontrava-se sobre os revestimentos

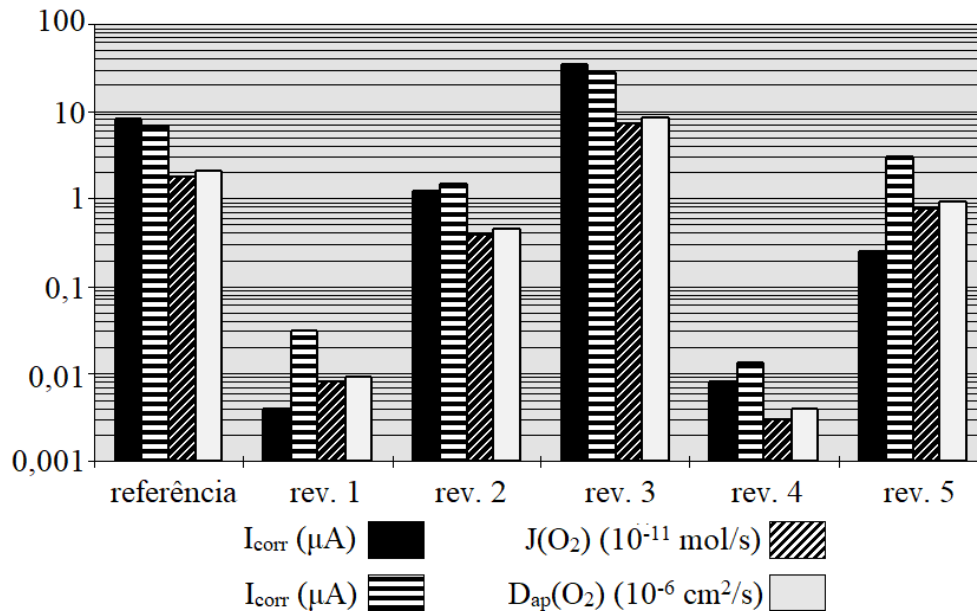
\*\* Maior que a espessura recém aplicada porque a área microfotografada situava-se entre duas nervuras, onde existe acúmulo de resina epóxi.

\*\*\* Poros de ar

Os valores de intensidade de corrente catódica ( $I_{\text{cat}}$ ), intensidade de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ), fluxo de oxigênio ( $J(\text{O}_2)$ ) e coeficiente de difusão aparente do oxigênio ( $D_{\text{ap}}(\text{O}_2)$ ) obtidos na avaliação experimental, são apresentados na Tabela 5 e Figura 6.

Tabela 5. Resultados de  $I_{corr}$ ,  $I_{cat}$ ,  $J(O_2)$  e  $D_{ap}(O_2)$ .

Rev.	$I_{corr}$ ( $\mu A$ )	$I_{cat}$ ( $\mu A$ )	$J(O_2)$ (mol/s)	$D_{ap}(O_2)$ ( $cm^2/s$ )
Refer.	8,000	6,800	$1,76 \times 10^{-11}$	$2,07 \times 10^{-6}$
1	0,004	0,030	$8,00 \times 10^{-13}$	$9,00 \times 10^{-9}$
2	1,200	1,500	$3,90 \times 10^{-12}$	$4,60 \times 10^{-7}$
3	35,000	27,990	$7,25 \times 10^{-11}$	$8,55 \times 10^{-6}$
4	0,008	0,013	$3,00 \times 10^{-13}$	$4,00 \times 10^{-9}$
5	0,250	3,010	$7,80 \times 10^{-12}$	$9,20 \times 10^{-7}$

Figura 6. Comparação entre os valores de  $I_{corr}$ ,  $I_{cat}$ ,  $J(O_2)$  e  $D_{ap}(O_2)$ .

Observando a Figura 6 nota-se que nas armaduras menos ativas, protegidas com os revestimentos 1, 2, 4 e 5, a  $I_{cat}$  mostrou-se maior que a  $I_{corr}$ . Isto significa que nas armaduras revestidas com *primers* de maior efeito barreira as reações de dissolução anódica são controladas, enquanto que nas regiões catódicas dessas armaduras, devido a introdução de um potencial de -750 mV (ECS) e a presença de um pouco de oxigênio dissolvido nas proximidades das armaduras, as reações de redução do oxigênio acabam acontecendo. As armaduras protegidas com a argamassa de referência e o revestimento 3, depois de um ano de exposição aos cloretos, apresentaram valores de  $I_{corr}$  indicativos de que estavam em processo de corrosão. Neste caso, os elevados valores de  $I_{cat}$  registrados podem indicar que estava ocorrendo, também, a redução dos óxidos de Ferro presentes na superfície dessas armaduras. A Figura 6 ainda mostra que existem grandes diferenças entre os revestimentos estudados no que se refere às suas características de permeabilidade ao oxigênio. Os revestimentos 1, 2 e 4, representam sistemas de proteção por barreira e mostraram-se menos permeáveis ao oxigênio que os demais nas condições ensaiadas. As avaliações referentes a porosidade e conectividade dos poros mostradas na Tabela 4 corroboram e contribuem no entendimento dos menores valores obtidos de  $D_{ap}(O_2)$ , principalmente quanto ao revestimento 4 de base epóxi.

Os valores encontrados para o fluxo e coeficiente de difusão, relativos ao revestimento de referência (argamassa de cimento e areia), foram da mesma ordem de grandeza dos encontrados por outros autores, conforme pode ser observado na Tabela 6.

Tabela 6. Valores de  $D_{ap}(O_2)$  para argamassa obtidos por diversos autores.

Autor	$D_{ap}(O_2)$ (cm <sup>2</sup> /s)
Gjorv et al (1986)	$1,3 \times 10^{-6}$ a $3,4 \times 10^{-6}$ *
Andrade et al (1990)	$2,44 \times 10^{-6}$ **
Kobayashi et al (1991)	$084 \times 10^{-6}$
Hansson (1993)	$2,36 \times 10^{-6}$ **
Figueiredo (1994)	$2,07 \times 10^{-6}$

\* varia em função do revestimento

\*\* calculado a partir dos dados dos autores

A área utilizada para o cálculo do  $D_{ap}(O_2)$ , apresentado na Tabela 5, foi de 5,6 cm<sup>2</sup>, ou seja, a área total em estudo. É importante salientar, no entanto, que isso pode não ser correto, uma vez que o efeito barreira, exercido por alguns revestimentos, reduz a área que efetivamente está em contato com o eletrólito, diminuindo, assim, a área onde seria possível ocorrer a redução do oxigênio sobre a armadura. Quando existem situações idênticas (mesmo tipo de metal, mesma polarização imposta (-750 mV, ECS), mesmo meio circundante (argamassa de referência) e mesmas condições ambientais) para todos os corpos de prova, espera-se que o coeficiente de difusão de oxigênio calculado seja sempre o mesmo. As diferenças encontradas, portanto, são provavelmente devidas as diferenças de áreas onde ocorre a redução do oxigênio, que, por sua vez, dependem do maior ou menor efeito barreira exercido por cada revestimento.

Baseando-se no exposto, pode-se deduzir uma equação que pode ser aplicada para calcular as áreas efetivas de redução do oxigênio comparativas com o referência.

$$D_{refer} = D_{primer \times}(O_2) \quad (\text{Equação 4})$$

$$\frac{D_{refer}(O_2)}{A_{refer} \cdot C_o} = \frac{J_{primer \times}(O_2)}{A_{primer \times} \cdot C_o} \quad (\text{Equação 5})$$

$$\frac{J_{refer}(O_2)}{A_{refer}} = \frac{J_{primer \times}(O_2)}{A_{primer \times}} \quad (\text{Equação 6})$$

onde:

$D_{refer}(O_2)$  → é o coeficiente de difusão de oxigênio do revestimento de referência

$A_{refer}$  → é a área de referência do estudo (5,6 cm<sup>2</sup>);

$D_{rev \times}(O_2)$  → é o coeficiente de difusão de oxigênio do revestimento estudado;

$A_{rev \times}$  → é a área efetiva de redução do oxigênio referente ao revestimento estudado, em cm<sup>2</sup>.

$J_{refer}$  → é o fluxo de oxigênio do revestimento de referência, em mol/s;

$J_{rev \times}$  → é o fluxo de oxigênio do revestimento estudado, em mol/s.

A Tabela 7 apresenta os valores de área efetiva ( $A_{rev}$ ) para cada revestimento estudado, utilizando os valores de  $J(O_2)$  apresentados na Tabela 6 e aplicando a Equação 6.

Tabela 7. Valores de área efetiva calculados.

Rev.	Refer.	Rev. 1	Rev. 2	Rev. 3	Rev. 4	Rev. 5
$A_{rev}$ (cm <sup>2</sup> )	5,6	0,03	1,24	23,13	0,01	2,49

Os valores apresentados na Tabela 7 indicam que, com exceção do revestimento 3, todos os demais exerceram, no momento de medida da  $I_{cat}$ , efeito barreira superior ao da argamassa de referência. O alto valor obtido para a área efetiva do revestimento 3 provavelmente se deve ao registro da redução do oxigênio sobre a superfície das partículas de zinco presentes nesse revestimento. Devido a corrosão do zinco, tanto a  $I_{corr}$  como a  $I_{cat}$  mostram valores superiores a referência, pois as reações de oxidação anódica e redução catódica se dão na superfície da armadura e das partículas de zinco. Neste caso, o revestimento 3, estaria exercendo um mecanismo de proteção catódica e não por barreira.

Os valores de  $J(O_2)$  e  $D_{ap}(O_2)$ , apresentados na Figura 6, assim como os valores de  $A_{rev}$ , mostrados na Tabela 7, indicam que o revestimento 4 (revestimento polimérico de base epóxi) representou a maior barreira à difusão do oxigênio.

À medida que o tempo de ensaio transcorre, o revestimento pode deteriorar-se. Dessa forma, o cálculo da área efetiva de contato entre o eletrólito e a armadura ( $A_{rev}$ ) pode ser usado como parâmetro para acompanhar a evolução da deterioração do revestimento com o tempo, caso a área obtida aumente a cada ensaio.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os revestimentos podem proteger a armadura por passivação, inibição, proteção catódica e barreira, exercendo uma barreira ao acesso dos agentes agressivos responsáveis pela iniciação e propagação da corrosão. No entanto, dificilmente um revestimento protege a armadura, ao longo de todo o tempo, através de um único mecanismo. Neste trabalho constatou-se que a maioria dos revestimentos estavam exercendo efeito barreira superior a argamassa referência.

Os resultados obtidos, com a técnica empregada neste trabalho, mostram que existem grandes diferenças entre os revestimentos no que diz respeito às suas características de permeabilidade ao oxigênio, sendo que, os que representam sistemas de proteção por barreira mostram-se, nas condições ensaiadas, menos permeáveis ao oxigênio.

O valor do coeficiente de difusão de oxigênio obtido neste trabalho para o revestimento de referência (argamassa de cimento e areia), estão de acordo com os resultados de outros pesquisadores, o que demonstra a viabilidade da metodologia usada para medir a difusão do oxigênio.

A técnica eletroquímica empregada neste trabalho ainda permite acompanhar o desempenho do revestimento com o tempo, observando se há deterioração do revestimento ou não através do monitoramento da área efetiva de redução de oxigênio ( $A_{rev}$ ) sobre a armadura.

#### 5. REFERÊNCIAS

- ASTM International. (1999). *ASTM G1-90(1999)e1 Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*. Retrieved from <https://doi.org/10.1520/G0001-90R99E01>
- Andrade, C.; Alonso, C.; Garcia, M. (1990), *Oxygen Availability in the Corrosion of Reinforcements*. *Advances in Cement Research*, v. 3, n. 11, pp. 127-132. <https://doi.org/10.1680/adcr.1990.3.11.127>
- Andrade, C.; Gonzalez, J. A. (1978), *Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements*. *Werkstoffe und Korrosion*. V. 29, p. 515-519. <https://doi.org/10.1002/maco.19780290804>

- Castellote, M.; Alonso, C.; Andrade, C.; Chadbourn, G. A.; Page, C. L. (2001), *Oxygen and chloride diffusion in cement pastes as a validation of chloride diffusion coefficients obtained by steady-state migration tests*. Elsevier, Cement and Concrete Research. Volume 31, Issue 4, April 2001, Pages 621-625. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00469-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00469-0)
- Figueiredo, E. J. P. (1994) *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*. São Paulo, EPUSP, \Tese de Doutorado\, 423p.
- Francinete, P. J; Figueiredo, E. J. P. (1999), *Estudo da Difusão de Oxigênio no Concreto*. São Paulo. EPUSP, BT/PCC/238, ISSN 0103-9830, 22p.
- Gjørv, O.; Vennesland, O.; El-Basaidy, A. H. S. (1986), *Diffusion of Dissolved Oxygen through Concrete*. Materials Performance, v. 25, pp. 39-44.
- Hansson, C. M. (1993), *Oxygen Diffusion Through Portland Cement Mortars*, Corrosion Science, vol. 35, n. 5-8, pp. 1551 – 1556. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90383-R](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90383-R)
- Helene, P. R. L. (1993), *Contribuição ao Estudo da Corrosão em Armaduras de Concreto Armado*. São Paulo, CPGECC/EPUSP, \Tese de Livre Docência\.
- Kobayashi, K.; Shutton, K. (1991), *Oxygen Diffusivity of Various Materials*. Cement and Concrete Research, vol. 21, n° 2-3, pp. 273 – 284. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(91\)90009-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(91)90009-7)
- McCafferty, E. (2010), *Kinetics of Corrosion*. In: Introduction to Corrosion Science. Springer, New York, NY. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0455-3>
- Page, C.; Lambert, P. (1987), *Kinetics of Oxygen Diffusion in Hardened Cement Pastes*. Journal of Materials Science, v. 22, pp. 942-946.
- Stern, M.; Geary, A. L. (1957), *Electrochemical Polarization. A theoretical Analysis of the Sharp of Polarization Curves*. Journal Electrochemical Society, Vol. 104, n° 1, pp 56-63.
- Tuutti, K. (1982), *Corrosion of steel in concrete*. Sweden: CBI, 468 p.