



CORROSÃO EM CONCRETO ARMADO UTILIZADO NA CONFECÇÃO DE MANILHAS PELA AÇÃO DO GÁS SULFÍDRICO (H₂S).

Flávio Eduardo Gomes Diniz

Engenheiro Civil - Doutorando no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - DTM/CT
Universidade Federal da Paraíba – Campus I, João Pessoa – e-mail: flavioedu@yahoo.com.br

Eridon Celso Pereira

Professor do Departamento de Tecnologia Mecânica DTM/CT
Universidade Federal da Paraíba – Campus I, João Pessoa – e-mail: eridon@jpa.zaz.com.br

***Resumo.** Este trabalho teve como objetivos: estudar a influência do meio na corrosão do concreto armado utilizado na confecção de manilhas e; a utilização de técnicas eletroquímicas e de ensaios físicos como forma de avaliação da corrosão ativa. Foram confeccionados corpos de prova prismáticos (46x94x74mm) em concreto (traço 1:2,01:1,97:0,46) contendo duas barras de aço CA-50 de 6.3mm de diâmetro dispostas de forma simétrica, longitudinal e paralela, submetidos à cura em meio aquoso por 28 dias. Ensaios foram desenvolvidos antes e após o ataque do gás sulfídrico. Durante o ensaio os corpos de prova foram mantidos em câmara com atmosfera rica em H₂S por até 288 horas. A profundidade de sulfatação (y) apresentou um comportamento logarítmico com o tempo (x), segundo a equação $y=2,80 \log(x)-0,12$, regida por difusão. As densidades de corrente de corrosão não apresentaram variações significativas com o ataque do H₂S, não havendo comprometimento da eficiência da camada passiva da armadura. A resistividade elétrica do concreto apresentou, na média, um aumento com o tempo de permanência na câmara de H₂S devido à redução da umidade relativa do concreto. Os potenciais de eletrodo obtidos apresentaram com o tempo um pequeno declínio neste potencial.*

***Palavras-chave:** corrosão, ataque do H₂S, concreto armado.*

1. INTRODUÇÃO

A utilização do concreto armado na confecção de manilhas, utilizadas no transporte de rejeitos industriais e domésticos, tem apresentado alguns processos patológicos do concreto, decorrentes da atmosfera gerada pela decomposição desses rejeitos com teores elevados de gás sulfídrico que se deslocam para a zona de ventilação, comprometendo a barreira física do concreto e a estabilidade da camada passiva da armadura (Diniz, 2001).

O estudo da influência do meio ambiente na degradação da estrutura de concreto utilizada em coletores de esgotos é muito importante. Essas estruturas são aplicadas em atmosferas viciadas, em locais fechados com baixa taxa de renovação de ar, propícias à geração e intensificação da concentração de gases agressivos às armaduras de concreto (Helene, 1986).

O concreto colocado em áreas poluídas pode estar sujeito a ação de bactérias que ocasionam a sua deterioração. Bactérias como a *Thiobacillus thiooxidans*, que oxidam enxofre ou compostos de enxofre a ácido sulfúrico, provocando a diminuição do pH e formação de sulfoaluminato de cálcio com deterioração do concreto e posterior ataque da armadura (Sato et al, 1990).

A presença de sulfetos no esgoto pode ter origem na descarga direta de alguns esgotos industriais nos coletores. Entretanto, sua presença é geralmente causada pela redução bacteriológica dos sulfatos, os quais são encontrados na água potável, e cuja concentração aumenta com o uso da

mesma pelo homem. Esta atividade bacteriológica é concentrada numa camada de limo que tipicamente se desenvolve nas superfícies submersas dos coletores. As bactérias necessitam de oxigênio para consumir a matéria orgânica e, quando o oxigênio livre não é disponível, certas espécies obtêm oxigênio do íon sulfato (SO_4^{--}), deixando o íon sulfeto (S^{--}). A reação do sulfeto com a água resulta numa mistura do íon HS^- e gás sulfídrico, H_2S . Esse H_2S escapa do esgoto para a zona de ventilação do coletor e para as superfícies acima do nível da água, sendo oxidado bacteriológicamente, resultando na formação de ácido sulfúrico. O ataque desses agentes agressivos ao concreto, diminui sua alcalinidade, despassivando a armadura, ocasionando dessa forma a corrosão. Quando os coletores são construídos com materiais que não são imunes ao ataque pelo ácido sulfúrico, como o concreto e o aço, ocorrerá uma corrosão gradual. (Ludwig, Almeida, 1979).

Os objetivos deste trabalho foram: estudar a corrosão em concreto armado utilizado na confecção de manilhas, usadas nas redes coletoras de esgoto, considerando a influência do meio; a utilização de técnicas eletroquímicas e de ensaios físicos como forma de avaliação da corrosão ativa.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

2.1.1. Cimento e Água

O cimento utilizado foi o Portland Composto com Filler, CP II F-32, da marca ZEBU, fabricado pela Cimepar, usado pela empresa que cedeu o traço de concreto nesta pesquisa.

A água de amassamento utilizada foi a disponível no Laboratório de Ensaios de Materiais e Estruturas – LABEME, proveniente do sistema de abastecimento de água do Campus I da UFPB.

2.1.2. Agregados Miúdo e Graúdo

Foi empregada como agregado miúdo uma areia lavada do tipo quartoza proveniente da jazida do Caxitu, localizada nas proximidades da cidade de João Pessoa, Estado da Paraíba, cedida pela empresa que fabrica as manilhas, evitando desta forma o uso de material diferente do utilizado na fábrica. Foram realizados ensaios de caracterização do agregado miúdo, sendo tomado sempre a média de três determinações. A massa unitária, de acordo com a NBR-7251/82 (ABNT, 1982) apresentou valor de $1,68 \text{ kg/dm}^3$. Já a massa específica segundo a NBR-9776/87 (ABNT, 1987) foi de $2,60 \text{ kg/dm}^3$. O ensaio de determinação da composição granulométrica foi realizado conforme NBR 7217/87 (ABNT, 1987) para o agregado miúdo. O resultado da análise granulométrica classificou o agregado miúdo em estudo em função do módulo de finura. Portanto para um $\text{MF} = 2,24$, a areia ensaiada foi classificada como areia fina, apresentando $D_{\text{máx}} = 4,8 \text{ mm}$.

Foi empregada como agregado graúdo uma pedra britada de origem granítica disponível no Laboratório de Ensaios de Materiais e Estruturas – LABEME, cuja caracterização se deu sempre tomando-se a média de três determinações. A massa unitária no estado solto, de acordo com a NBR-7251/82 (ABNT, 1982) apresentou valor de $1,41 \text{ kg/dm}^3$ e a massa específica real segundo o Método da Proveta foi de $2,56 \text{ kg/dm}^3$. O ensaio de determinação da composição granulométrica foi realizado conforme NBR 7217/87 (ABNT, 1987) para o agregado graúdo, apresentando $\text{MF} = 6,75$ e $D_{\text{máx}} = 19 \text{ mm}$.

2.1.3. Aço para Armaduras e Madeira para as Fôrmas

O aço utilizado para moldagem dos corpos de prova em concreto foi o GG50, CA 50, produzido pela Gerdau, de diâmetro 6.3mm.

Já a madeira para as fôrmas foi em compensado comum (madeirite) de 12mm, cola fenólica.

2.1.4. Concreto

O traço de concreto estudado nesta pesquisa, foi cedido pela EMPRESA DE PREMOLDADOS S/A, que fabrica dutos coletores de esgoto (manilhas), na cidade de João Pessoa. Traço unitário em peso: 1:2,01:1,97:0,46, com um consumo de cimento por metro cúbico de concreto da ordem de 431 kg/m³. Após a caracterização dos materiais, foram misturados, moldados, adensados e colocados na cura, 03 corpos de prova cilíndricos de 15 x 30 cm, segundo as recomendações da NBR 5738/84 (ABNT, 1984), com o objetivo de caracterizar o concreto em relação a sua resistência à compressão aos 28 dias de idade. O ensaio foi realizado de acordo com a NBR 5739/84 (ABNT, 1984), apresentando como valor médio aos 28 dias 31,44 MPa.

2.2. Métodos

2.2.1. Corpos de Prova

Foram confeccionados corpos de prova prismáticos medindo 46x94x74 mm em concreto, no traço já mencionado, contendo duas barras de aço CA-50 de 6.3 mm de diâmetro e 80 mm de comprimento (45 mm expostas ao concreto) dispostas de forma simétrica, longitudinal e paralela, a uma distância entre eixos de 31,3 mm, conforme ilustra a Fig. (1), com cobrimento de 15 mm de concreto e submetidos à cura em meio aquoso por 28 dias.

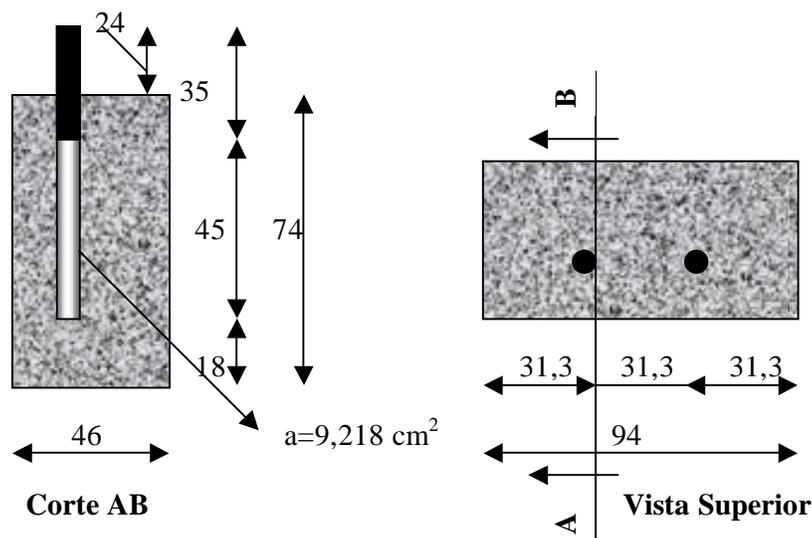


Figura 1. Vista superior e corte transversal AB dos corpos de prova de concreto.

2.2.2. Ensaio de Ataque de H₂S (Sulfatação)

Em todos os corpos de prova foram feitas medidas de potencial de eletrodo, resistência de polarização (ΔE de 10mV e de 20mV) e resistividade elétrica do concreto, antes do processo de sulfatação.

O processo de sulfatação foi desenvolvido em um sistema constituído por um kitasato, utilizado na geração de H₂S, tubos de PVC de 20mm, formando um ramal de distribuição com 6 derivações, onde no final de cada derivação um saco de PVC acomodava os corpos de prova a serem ensaiados. O gás sulfídrico, produzido em um kitasato (reator), foi obtido através da reação de ácido sulfúrico diluído e sulfeto de ferro, conforme a Eq. (1) a seguir.



Na saída do kitasato, uma mangueira de látex foi acoplada e conectada à torneira de entrada do tubo de PVC, por onde o gás sulfídrico (H₂S) era injetado, atravessando toda a tubulação, entrando em contato com os corpos de prova. O esquema da câmara de ataque de H₂S pode ser visto na Fig. (2).

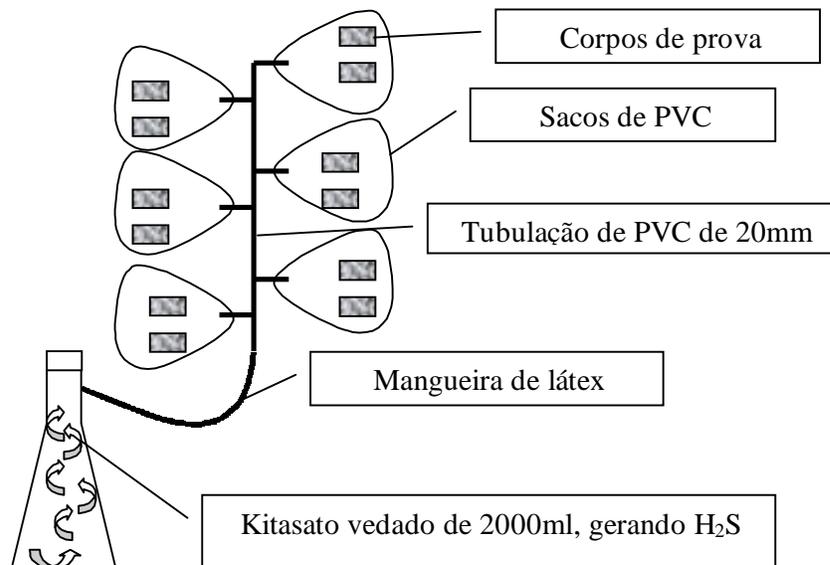


Figura 2. Esquema usado para geração e ataque de gás sulfídrico.

Os sacos de PVC com os corpos de prova em seu interior foram esvaziados utilizando-se uma bomba de vácuo. O ensaio de sulfatação teve duração de 13 dias, conforme a seguinte metodologia.

No primeiro dia medidas realizadas de 2 em 2 horas, durante 12 horas. O H_2S foi gerado pela reação já mencionada e direcionado para a câmara. Nos demais dias medidas realizadas com 1, 2, 4, 6, 8 e 12 dias. Os corpos de prova, após serem retirados da câmara de ataque de H_2S foram imediatamente submetidos aos seguintes ensaios: potencial de eletrodo, resistência de polarização para ΔE de 10 mV e de 20mV, resistividade elétrica do concreto e medida da profundidade de sulfatação. Esse procedimento se repetiu para todas as medidas.

- **Potencial de Eletrodo**

As medidas do potencial de eletrodo, mais propriamente o potencial misto desses eletrodos, foram realizadas com o auxílio de um eletrodo de referência de cobre/sulfato de cobre – ESC e de um multímetro de alta impedância.

O eletrodo de referência foi colocado em contato com o corpo de prova através de uma esponja embebida em uma solução de detergente e a determinação do potencial se deu utilizando-se o multímetro ligado ao eletrodo de referência e à armadura, conforme ilustra a Fig. (3).

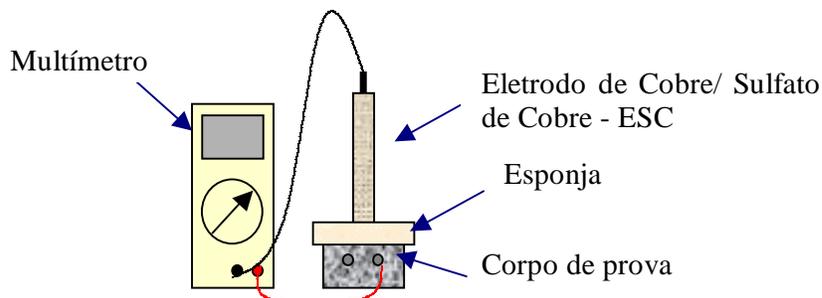


Figura 3. Esquema do ensaio de determinação do potencial de eletrodo.

- **Resistência de Polarização**

O ensaio foi realizado conforme o esquema mostrado abaixo na Fig. (4).

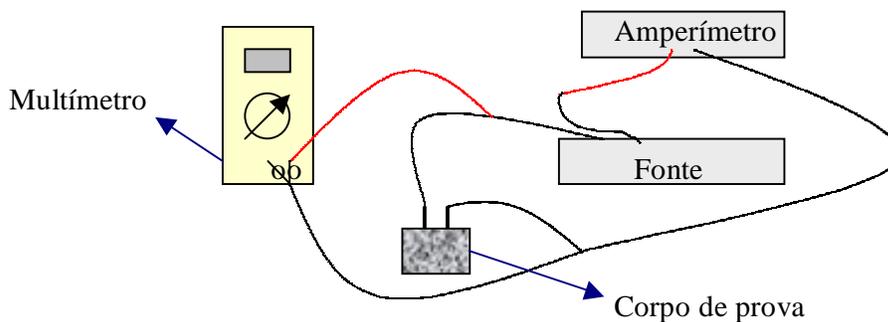


Figura 4. Esquema de montagem do ensaio de resistência de polarização.

Foram aplicados potenciais (ΔE de 10mV e de 20mV) através de uma fonte de alimentação (HP 6644A) e registrou-se o incremento de corrente (ΔI) em um amperímetro ligado em série à fonte, caracterizando um procedimento de polarização potencioestática. Um voltímetro ligado ao sistema permitiu a leitura dos potenciais. Assim foi possível calcular o valor de R_p , e conseqüentemente a velocidade instantânea de corrosão (i_{corr}) através da expressão proposta por Stern-Geary, Eq. (2). O valor da constante de Stern-Geary (B) usado neste trabalho foi de 26mV (Cascudo, 1997).

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} \times \frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{B}{R_p} \quad (2)$$

onde:

R_p = Resistência à polarização;

B = Constante de Stearn-Geary dependente das contribuições anódicas e catódicas;

β_c e β_a = constantes de Tafel catódica e anódica;

ΔI = corrente aplicada;

ΔE = variação do potencial;

I_{corr} = corrente de corrosão.

• Resistividade Elétrica

O método de ensaio foi o método de Wenner ou dos “quatro pontos” ou “quatro eletrodos”.

O ensaio consistiu basicamente da aplicação de uma corrente elétrica aplicada nas laterais dos corpos de prova, gerada por uma diferença de potencial de 60 Volts, e a medida da diferença de potencial gerada entre os eletrodos internos (barras de aço no interior dos corpos de prova). O equipamento utilizado para leitura dos potenciais foi um multímetro e para a leitura das correntes um amperímetro, propiciando a medida da resistividade, através da Eq. (3).

$$\rho = 2 \cdot \pi \cdot a \frac{V}{I} \quad (3)$$

onde:

ρ = resistividade elétrica do concreto (ohm.cm);

a = espaçamento entre os eletrodos (cm);

V = voltagem (Volts); e

I = corrente (Ampère).

O esquema do ensaio tal qual ele foi realizado pode ser melhor observado na Fig. (5), que mostra o dispositivo que foi utilizado para acomodar o corpo de prova para aplicação da corrente.

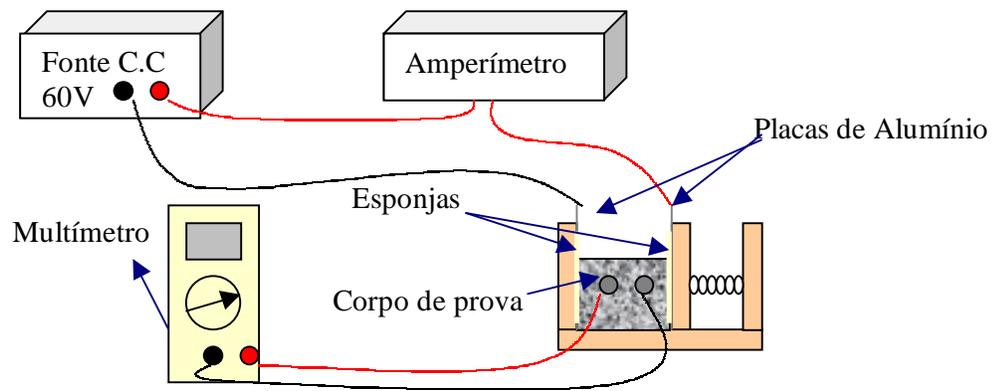


Figura 5. Esquema experimental do ensaio de resistividade elétrica.

- **Medida da Profundidade do Ataque do H₂S (Sulfatação)**

Realizados todos os ensaios anteriormente descritos, os corpos de prova foram fraturados e uma solução alcoólica de fenolftaleína a 1%, foi aplicada permitindo a determinação das superfícies com pHs superiores e inferiores a 9 e, desta forma mensurar a espessura sulfatada das superfícies internas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Medida da profundidade de Sulfatação

A Figura (6) revela a evolução dos valores da profundidade de sulfatação em milímetros ao longo do tempo. O período de ataque do H₂S foi de 288 horas e as medidas realizadas com 2, 4, 6, 8, 10, 12, 24, 48, 96, 144, 192 e 288 horas.

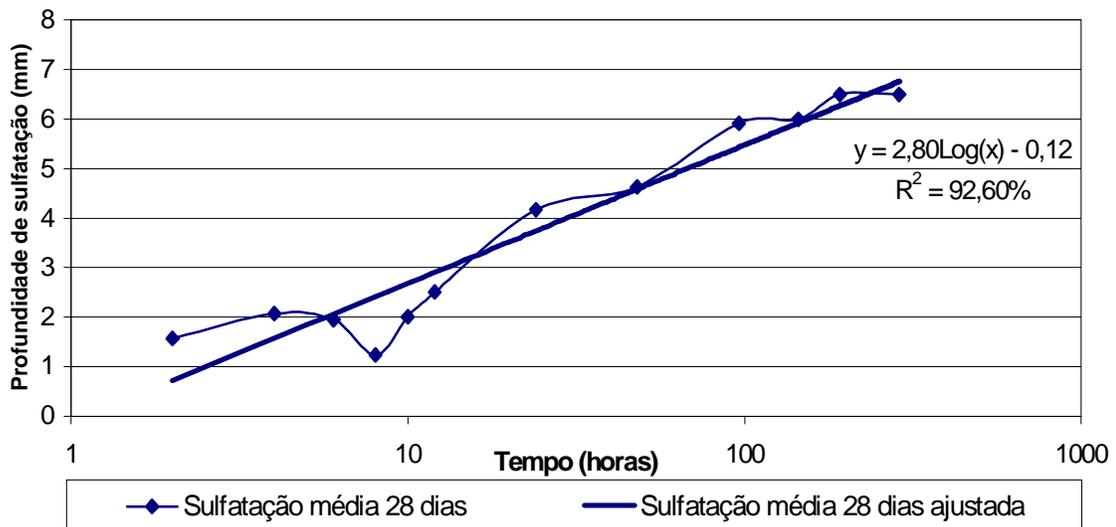


Figura 6. Profundidade de sulfatação ao longo do tempo.

Na Figura (6) é possível observar o comportamento da penetração do gás sulfídrico nos corpos de prova de concreto, obtido pela fratura destes e imediata aplicação de fenolftaleína, embora a

variação de coloração praticamente não se apresenta. A medida da profundidade pôde ser feita observando-se apenas a coloração esverdeada que o H₂S deixa ao penetrar o concreto.

A profundidade máxima alcançada durante o ensaio se deu nas duas últimas medidas, com valor de 6,5 mm, não atingindo o valor da espessura de cobrimento de concreto que protege o aço, que é de 15 mm. Diniz (2001) atacando o mesmo material com CO₂ por um mesmo período de tempo obteve uma profundidade de carbonatação de 19 mm, valor praticamente três vezes maior do que o encontrado para o gás sulfídrico neste trabalho. Da observação da linha de tendência que representa os dados obtidos, ($y = 2,80\text{Log}(x) - 0,12$), a qual segue uma lei logarítmica, é possível caracterizar este processo de sulfatação como regido por difusão.

3.2. Potencial de Eletrodo

A Figura (7) mostra os potenciais de eletrodo P1 e P2 em mV, situados à direita e à esquerda dos corpos de prova respectivamente, em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄ obtidos antes e após os períodos de sulfatação.

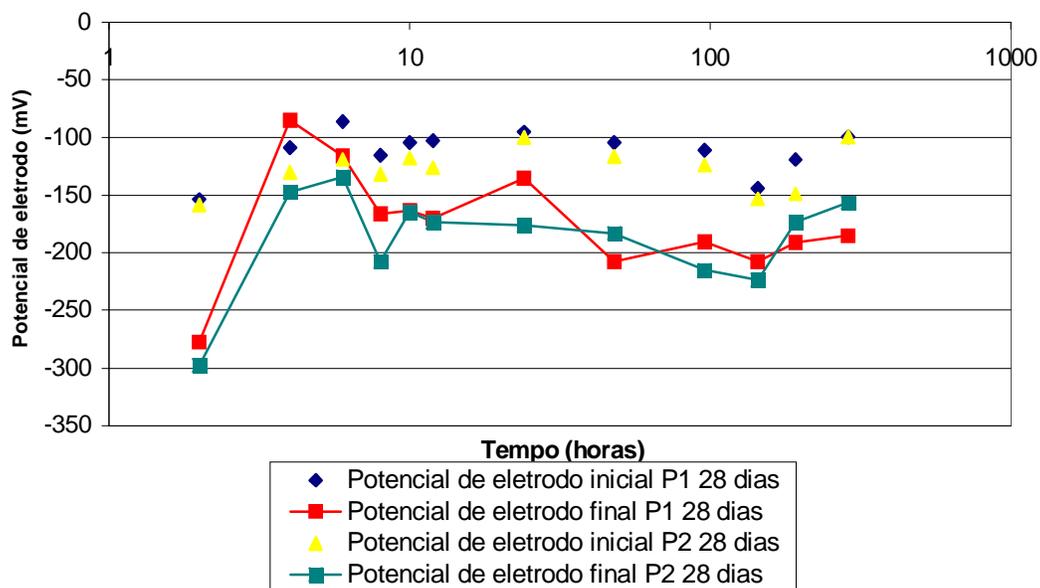


Figura 7. Potenciais de eletrodo P1 e P2 dos corpos de prova com 28 dias de cura determinados antes do ataque do H₂S e ao longo do tempo de sulfatação.

A variação do potencial de eletrodo final em relação ao inicial, mostra que apenas uma das medidas é superior às medidas iniciais. Da Fig. (7) observa-se que os valores encontrados dos potenciais de eletrodo P1 e P2 mostram um decrescimento ao longo do ensaio. Diniz (2001) ensaiando o mesmo material com CO₂ por um mesmo período de tempo encontrou resultados menores do que -400mV. Praticamente todos os resultados deste ensaio apresentaram valores superiores a -250mV.

Embora exista variação nas medidas de potencial de eletrodo, observou-se uma diminuição desses potenciais em relação a sua condição inicial, cujo motivo pode ser atribuído a um processo de polarização da curva de reação catódica do oxigênio.

3.3. Resistência de Polarização

As Figuras (8) e (9), mostram as densidades de corrente de corrosão (i_{corr}), em $\mu A/cm^2$, dos corpos de prova com 28 dias de cura determinados antes do ataque do H_2S e ao longo do tempo de sulfatação para ΔE de 10 e de 20 mV respectivamente.

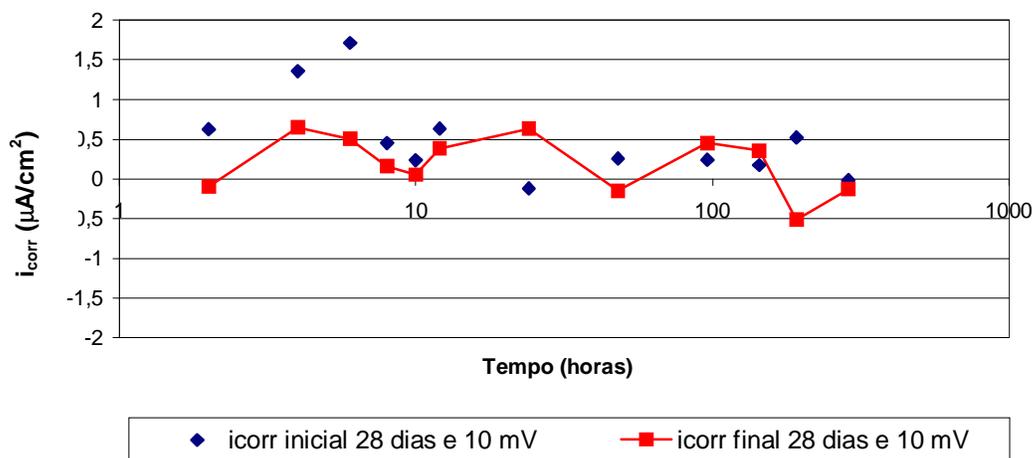


Figura 8. Densidades de corrente de corrosão dos corpos de prova com 28 dias de cura determinados antes do ataque do H_2S e ao longo do tempo de sulfatação com ΔE de 10mV.

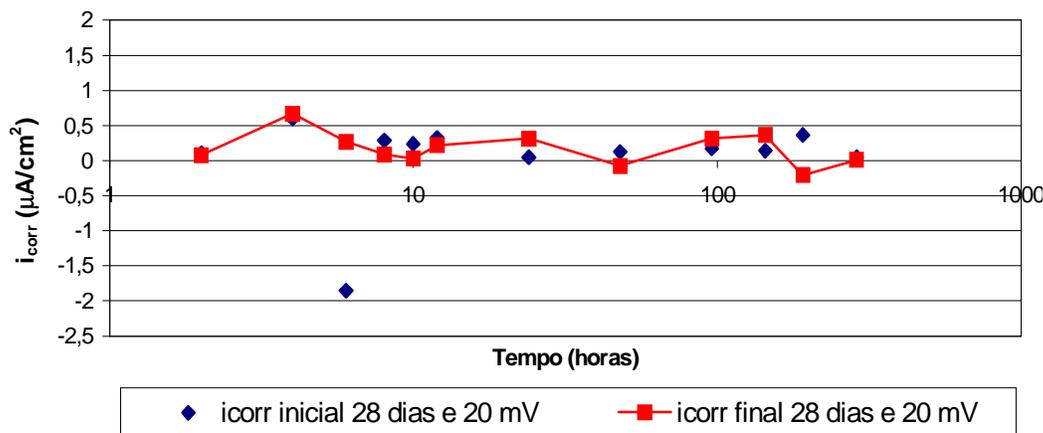


Figura 9. Densidades de corrente de corrosão dos corpos de prova com 28 dias de cura determinados antes do ataque do H_2S e ao longo do tempo de sulfatação com ΔE de 20 mV.

As densidades de corrente de corrosão obtidas no decorrer do ensaio de sulfatação não apresentaram variações significativas em relação às obtidas antes do ataque do H_2S , apresentando o mesmo comportamento tanto para o ΔE de 10 mV como para o ΔE de 20 mV. 50% dos resultados finais estão na faixa de corrosão desprezível (até $0,2 \mu A/cm^2$) e 50% na faixa de início de corrosão ativa (entre $0,2$ e $1,0 \mu A/cm^2$), não apresentando ataque importante de corrosão. Ensaio realizado por Diniz (2001) com o mesmo material e utilizando CO_2 como agente agressivo, apresentaram 56% dos resultados finais na faixa de ataque muito importante (acima de $10,0 \mu A/cm^2$).

3.4. Resistividade Elétrica

Na Figura (10) são apresentados os valores de resistividade elétrica do concreto inicial e final em kohm.cm, variando ao longo do tempo de sulfatação.

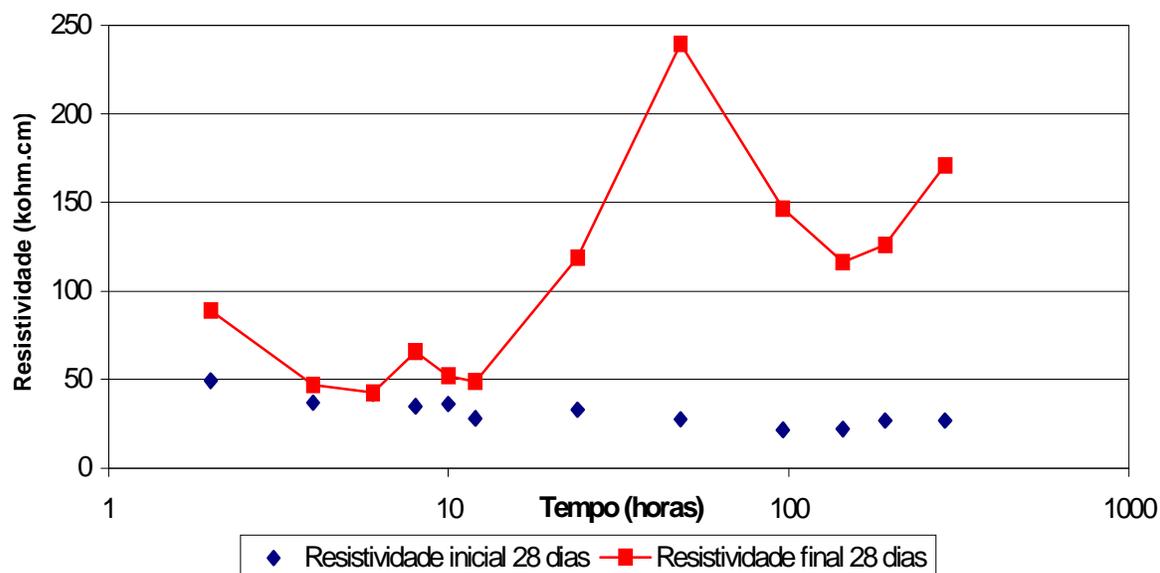


Figura 10. Resistividade elétrica do concreto dos corpos de prova com 28 dias de cura determinados antes do ataque do H₂S e ao longo do tempo de sulfatação.

O comportamento final das resistividades elétricas do concreto em relação ao inicial, mostra que todas as medidas finais são superiores às iniciais, apresentando tendência ao crescimento de seus valores em relação às primeiras horas de ensaio. Analisando a Fig. (10) de acordo com os critérios de avaliação da resistividade - CEB 192, 100% dos resultados finais (médios) estão na faixa de probabilidade de corrosão desprezível (acima de 20,0 kohm.cm), apresentando um bom comportamento em relação ao ataque do H₂S. Diniz (2001) ensaiando o mesmo material com CO₂ por um mesmo período de tempo encontrou 85% dos resultados na faixa de probabilidade de corrosão desprezível (acima de 20,0 kohm.cm), 4% na faixa de probabilidade de corrosão alta (de 5,0 a 10,0 kohm.cm) e 12% na faixa de probabilidade de corrosão muito alta (abaixo de 5,0 kohm.cm).

O aumento na resistividade elétrica do concreto após o ataque do gás sulfídrico, pode ter como explicação as reações deste gás na superfície do corpo de prova, reduzindo desta maneira a concentração da água do sistema.

4. CONCLUSÃO

A partir das medidas de profundidade de sulfatação com o tempo, concluiu-se que:

- este processo é regido por difusão;
- que o H₂S teve baixa difusividade no concreto.

Através dos ensaios de resistência de polarização, concluiu-se que:

- não houve comprometimento da eficiência da camada passiva da armadura.

Através da determinação da resistividade elétrica concluiu-se que:

- a resistividade elétrica crescente com o tempo de sulfatação foi atribuída à redução da umidade relativa do concreto.

A partir das medidas do potencial de eletrodo misto concluiu-se que:

- o comportamento do desse potencial foi atribuído à polarização da curva catódica do oxigênio, responsável pela reação catódica do processo de corrosão.

5. REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1982. NBR 7251: agregados em estado solto-determinação da massa unitária. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1987. NBR 9776: agregados - determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do frasco de Chapman. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1987. NBR 7217: agregados - determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1984. NBR 5738: moldagem e cura de corpos de prova de concreto, cilíndrico ou prismático. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1984. NBR 5739: ensaio de resistência à compressão em corpos de prova cilíndricos de concreto. Rio de Janeiro.
- Cascudo, O., 1997. O controle de armaduras em concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas. 1. ed. São Paulo: Pini. 237 p. ISBN 85-72660-080-1.
- Diniz, F. E. G., 2001. Corrosão de materiais metálicos ferrosos empregados em dutos coletores de esgotos. 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
- Helene, P. R. L., 1986. Corrosão em armaduras para concreto armado. 1 ed. São Paulo: Pini, 47 p. ISBN 85-09-00004-2.
- Ludwig, R. G.; Almeida, S. A. S., 1979. Controle da corrosão por sulfatos no projeto de interceptores de esgoto. Revista D.A.E., São Paulo. 34(121):70-81.
- Sato, M. I. Z.; Alves, M.N.; Sanchez, P., 1990. Microbiologia ambiental: microrganismos envolvidos no processo de corrosão e biodeterioração da qualidade da água. São Paulo: CETESB.

CORROSION ON REINFORCED CONCRETE USED IN THE PREPARING OF PIPE OF CLAY, BY THE HYDRO-SULPHURIC GAS (H₂S)

Flávio Eduardo Gomes Diniz

Civil Engineer – One about to graduate as a doctor in the Posgraduation Course in Mechanical Engineering - DTM/CT

Federal University of Paraíba – Campus I, João Pessoa – e-mail: flavioedu@yahoo.com.br

Eridon Celso Pereira

Teacher of the Mechanical Technology Department DTM/CT

Federal University of Paraíba – Campus I, João Pessoa – e-mail: eridon@jpa.zaz.com.br

Abstract. *The work had as objectives: to study the ambient influence on the corrosion of the reinforced concrete used in the preparing of the pipe of clay and the utilization of electrochemical techniques and of the physical tests as a way of avaliation of the active corrosion. Prismatical bodies of tests (46x94x74mm) of concrete were made (mixture 1:2,01:1,97:0,46) containing two steel bars CA-50 with 6.3mm of diameter disposed in a simetric form, longitudinal and parallel, submitted to the curing in a watery ambient during 28 days. Tests were developed before and after the attack of the hydro-sulphuric gas. During the test the bodies of tests were maintained in a cabin with a rich atmosphere in H₂S for until 288 hours. The profundity of attack of H₂S (y) presented a logaritimic behavior according to the time (x), as the equation $y=2,80 \log(x)-0,12$, conducted by diffusion. The densities of current of corrosion did not show significative variations with the H₂S attack, not existing length of the efficiency of the passive layer of the steel. The electric resistivity of the concrete exhibited, on an average, an increase according to the time of permanence in the cabin of H₂S due to the redution of the relative umidity on concrete. The electrode potentials obtained presented according to the time a low decline in this potential.*

Key words: *corrosion, attack of H₂S, reinforced concrete.*