

15. Corrosão ou degradação química de materiais não metálicos

15.1. Corrosão de materiais cimentícios

15.1.1. Materiais cimentícios de construção

Todo material fabricado com cimento é, por definição, um material cimentício. Os principais materiais usados na construção civil são os materiais cimentícios denominados de argamassa e concreto. Tanto a argamassa quanto o concreto são fabricados basicamente com cimento, agregado e água. A diferença entre argamassa e concreto está no tamanho dos agregados usados na fabricação do material cimentício. Quando o material cimentício é feito com agregados que passam por uma peneira com abertura de malha igual a 4,75 mm (NBR 7211:2005) é chamado de argamassa, e quando o material cimentício contém, pelo menos, uma parte de agregados com tamanho maior que 4,75 mm é chamado de concreto. Portanto, o concreto pode conter uma grande variação de tamanhos de agregados, ao contrário da argamassa, onde o tamanho dos agregados é igual ou inferior a 4,75 mm.

O principal precursor da argamassa e do concreto é o cimento. Em contato com a água ele forma um ligante, chamado de pasta de cimento, que endurece com o tempo por um processo chamado de hidratação. A hidratação é uma reação química espontânea do cimento com a água. As fases formadas durante a hidratação e suas proporções dependem da composição e da cinética de reação das fases reativas do cimento. Os dois tipos de cimentos mais usados em construções de engenharia são à base de silicato de cálcio ou de aluminato de cálcio. O mais comumente usado é o cimento à base de silicato de cálcio denominado de cimento Portland. O cimento Portland é um material particulado constituído de pó de clínquer com adição de gipsita, comumente chamada de gesso (sulfato de cálcio di-hidratado), e/ou de outro tipo de sulfato de cálcio. O sulfato de cálcio é adicionado em baixa concentração para retardar o endurecimento da pasta de cimento, possibilitando a sua aplicação nas obras antes de se tornar rígida.

O clínquer é o material resultante da sinterização de aglomerados formados no forno rotativo até a temperatura de aproximadamente 1450 °C. Os aglomerados são constituídos de uma mistura particulada de calcário, argila e adições minerais. Ao sair do forno, o material sinterizado é resfriado rapidamente para evitar a perda de reatividade do cimento devido à tendência natural de transformações de fase do clínquer durante o resfriamento. O sulfato de cálcio é adicionado na etapa de moagem do clínquer.

A norma NBR 16697:2018 permite a adição de escória granulada de alto-forno, material pozzolânico e/ou material carbonático no cimento Portland comercial. O cimento Portland comum é designado pelas siglas CP I e CP I-S, sendo que o CP I pode conter até 5% em massa de adições, no total, e o CP I-S contém entre 6% e 10% em massa de material carbonático. A classificação completa dos diferentes tipos de cimento Portland consta na norma. O cimento Portland comum é designado como Tipo I na norma ASTM C150 e pela sigla CEM I na norma europeia EN 197-1:2000. Esses cimentos são equivalentes ao CP I da norma NBR 16697.

As principais fases do cimento Portland comum (CP I/equivalentes) são o silicato

tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), ferro-aluminato tetracálcico (C_4AF) e aluminato tricálcico (C_3A). Na simbologia da química do cimento o CaO é representado pela letra C , o SiO_2 pela letra S , o Al_2O_3 pela letra A e o Fe_2O_3 pela letra F . O C_3S é a fase majoritária e a concentração do C_4AF ou do C_3A é inferior a 15% em massa no cimento [1-4].

Em contato com a água o cimento Portland forma um gel de silicato e de aluminato de cálcio. A cinética de hidratação dos aluminatos é maior do que a dos silicatos, mas a proporção das fases de silicatos é bem maior, resultando em uma pasta endurecida composta majoritariamente por silicato de cálcio hidratado, representado pelas letras C-S-H, onde H representa a água (H_2O).

As Equações 15.1 a 15.3 mostram três das principais reações de hidratação do cimento Portland comum (CP I/equivalentes) de acordo com as referências [3-6]. O hidróxido de cálcio (CH) representa a segunda fase mais abundante da pasta de cimento endurecida, depois do silicato de cálcio hidratado (C-S-H). O CH formado na hidratação do cimento é chamado de portlandita por causa de sua semelhança estrutural com o mineral Portlandita. O CH também se forma durante a reação de hidratação da fase C_4AF .



na qual $\bar{C}\bar{S}\bar{H}_2$ é a gipsita, onde $C = CaO$, $\bar{S} = SO_3$ e $H = H_2O$.

O trissulfoaluminato de cálcio ($C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$) é conhecido pelo nome de etringita (Reação 15.3) e é representado pelo símbolo AFt. A etringita resulta da reação do gesso ($\bar{C}\bar{S}\bar{H}_2$) e/ou de outro tipo de sulfato de cálcio, adicionado no cimento, com o aluminato tricálcico nos primeiros instantes da hidratação do cimento Portland. Com o tempo ela se transforma parcialmente ou totalmente em monossulfoaluminato de cálcio (AFm).

Do ponto de vista estequiométrico, a fase majoritária C-S-H da pasta de cimento endurecida pode ser representada por $C_xS_yH_z$, onde $y = 1$ de acordo com as Reações 15.1 e 15.2. Portanto, o silicato de cálcio hidratado do material cimentício fabricado com cimento Portland comum (CP I/equivalentes) pode ser representado por C_xSH_z , onde x representa a razão molar C/S, que é igual à razão entre os coeficientes estequiométricos do Ca (x) e do Si (1) (razão Ca/Si igual a $x/1$) na fórmula $(CaO)_x(SiO_2)(H_2O)_z$ (razão Ca/Si igual a x).

15.1.2. Meios corrosivos aquosos

A durabilidade de uma construção depende da durabilidade da pasta de cimento endurecida, dos agregados, do reforço metálico e de outros materiais eventualmente incorporados no material cimentício. A degradação química da pasta de cimento endurecida e/ou dos agregados, e/ou a degradação eletroquímica do reforço metálico, são os principais fatores que afetam a durabilidade dos materiais cimentícios usados nas construções. Os custos anuais

com manutenção, reparo e substituição de material representam somas enormes por causa da grande quantidade de obras prediais, residenciais e de infraestrutura fabricadas com materiais cimentícios. Contudo, uma redução desses custos e dos riscos de falhas de materiais ou sistemas é possível por meio de medidas preventivas, seleção de materiais de construção apropriados, projetos adaptados para cada meio de trabalho e realização de manutenção e monitoramento da degradação das construções.

De modo geral, a argamassa e/ou o concreto usados nas construções estão em contato com a atmosfera, solos e/ou águas naturais ou de dejetos. As principais espécies químicas presentes nesses meios, responsáveis pela degradação química dos materiais cimentícios ou eletroquímica do reforço metálico, são a água, os ácidos, o oxigênio dissolvido, o dióxido de carbono (CO_2) dissolvido (ou íons carbonato/bicarbonato), íons de magnésio, íons sulfato e íons cloreto.

A água é o principal componente do processo de destruição química dos materiais cimentícios ou de destruição eletroquímica do reforço metálico. É um solvente e participa direta ou indiretamente das interações químicas/eletroquímicas entre o meio aquoso e os materiais cimentícios e/ou entre o meio aquoso e o reforço metálico. Quanto à degradação é necessário fazer distinção entre os materiais cimentícios sem e com reforço metálico. Normalmente o reforço metálico é usado no concreto para fins de sustentação da construção. Nesses casos, pode ocorrer corrosão química no concreto e/ou eletroquímica no reforço metálico. A corrosão do reforço metálico inicia quando a concentração de ânions agressivos (basicamente cloreto) e/ou a queda de pH na interface meio aquoso/reforço metálico forem suficientes para provocar a despassivação (veja na subseção 15.1.4).

O tipo de degradação do material cimentício depende fundamentalmente da composição química e do pH do meio. Em termos de composição mineral os meios mais agressivos são os marinhos ou salinos, as águas residuais ricas em sulfato e os meios aquosos desmineralizados ou ricos em sulfato, bicarbonato ou compostos solúveis de magnésio ou de metais alcalinos, sendo que os metais alcalinos dissolvidos são reativos para os agregados suscetíveis à reação álcali-agregado (veja na subseção 15.1.5). A composição química dos eletrólitos atmosféricos, dos eletrólitos de solos e das águas naturais constam nos Capítulos 11 e 12.

O pH do meio aquoso contido na porosidade da argamassa ou do concreto fica aproximadamente entre 12,5 e 13,5 [7] por causa da presença de compostos alcalinos no cimento Portland. Inicialmente, o pH dos meios aquosos em contato com o material cimentício tende a aumentar por causa da natureza alcalina do material cimentício. Com o tempo o pH tende a diminuir e depende do pH e do transporte de massa do meio externo. Quanto menor o pH do meio externo e maior a sua renovação por agitação ou movimentação, maior e mais rápida é a queda de pH na superfície externa do material cimentício e, portanto, maior é a sua tendência de degradação.

Os meios ácidos responsáveis pela corrosão dos materiais cimentícios podem ser de origem natural ou antropogênica. Os principais ácidos naturais responsáveis pela corrosão dos materiais cimentícios são os ácidos formados pela atividade de microrganismos e os ácidos formados por poluentes atmosféricos naturais. Os de origem antropogênica são basicamente

provenientes de emissões de poluentes atmosféricos, resíduos ácidos e processamento de substâncias ácidas.

Os ácidos de origem biogênica (formados pela atividade de microrganismos) são resultantes da atividade metabólica de microrganismos acidogênicos que produzem ácidos orgânicos, ou de microrganismos que geram produtos metabólicos que formam ácidos inorgânicos no meio aquoso (veja na subseção 13.2.4). A maior parte de águas residuais ou de dejetos orgânicos é transportada, estocada e tratada em estruturas de concreto. Essas águas contêm matéria orgânica, compostos minerais e uma grande população de microrganismos, principalmente bactérias.

Os ácidos provenientes de poluentes atmosféricos se formam por reações químicas de gases ácidos lançados na atmosfera tais como CO_2 , SO_2 , NO_x e H_2S (veja na subseção 11.2.1). A água ácida presente na superfície dos materiais pode ser proveniente da deposição de meios aquosos, como por exemplo, chuvas ácidas, e/ou da deposição seca de substâncias ácidas sobre superfícies úmidas/molhadas ou sobre superfícies secas que, em seguida, tornam-se úmidas/molhadas por condensação de água, chuva, neblina, etc. (veja na subseção 11.2.2).

15.1.3. Interações químicas entre a pasta de cimento endurecida e o seu meio

A pasta de cimento endurecida é um material multifásico poroso. A porosidade é o caminho por onde penetram as espécies corrosivas do meio. Quanto menor a razão inicial água/cimento, menor é a porosidade da pasta endurecida. A pasta de cimento endurecida é a parte mais importante do material cimentício porque ela é a responsável pela aglomeração dos agregados, material de reforço ou outros materiais eventualmente misturados com o cimento e a água. Portanto, a corrosão da pasta de cimento leva à desaglomeração, fissuração e/ou desintegração do material cimentício.

Os principais fenômenos químicos resultantes da interação da pasta de cimento endurecida com o meio são os seguintes: lixiviação, ataque por sulfato, carbonatação, ataque por íons de magnésio e corrosão induzida por microrganismos.

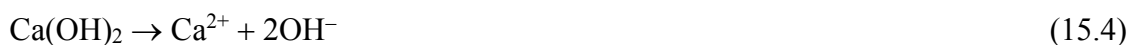
15.1.3.1. Lixiviação

A lixiviação é uma extração progressiva de cálcio e hidroxila devido à interação da pasta de cimento endurecida com a água ou qualquer meio líquido capaz de diluir o extrato lixiviável ou formar produtos solúveis. A lixiviação aumenta a porosidade e diminui as propriedades mecânicas do material cimentício. O extrato aquoso da porosidade do material cimentício é um meio saturado contendo basicamente hidróxidos solubilizados de cálcio, de sódio e de potássio. Portanto, a diluição dessas espécies, principalmente cálcio e hidroxila, tem impacto na estabilidade das fases hidratadas do cimento Portland. As águas ácidas, desmineralizadas ou de baixa dureza que levam à formação de produtos solúveis são os meios mais suscetíveis à lixiviação do material cimentício.

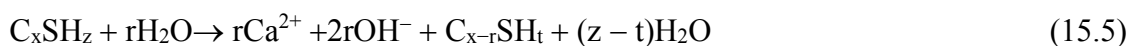
Os principais compostos de cálcio resultantes da degradação química da matriz cimentícia (pasta de cimento endurecida) em solos e águas são o sulfato de cálcio, cloreto de cálcio, bicarbonato de cálcio, nitrato de cálcio e acetato/lactato de cálcio. O bicarbonato de cálcio, nitrato de cálcio, cloreto de cálcio ou acetato de cálcio apresentam alta solubilidade em água quando comparados com o sulfato de cálcio e o carbonato de cálcio.

O processo de lixiviação da pasta de cimento endurecida, fabricada com cimento Portland sem adição, pode ser dividido em três estágios:

Estágio inicial – ocorre diluição dos hidróxidos solubilizados, provocando a dissolução da portlandita (CH) do material cimentício para pH inferior a 12,5 (Reação 15.4). A dissolução do hidróxido de cálcio tende a compensar a queda de pH devido à diluição de compostos básicos solubilizados, minimizando a descalcificação das fases C-S-H e AFm/AFt da pasta de cimento endurecida, também chamada de pasta de cimento curada [8].



Estágio intermediário – tem início após a dissolução total da portlandita, quando não há mais o seu efeito de tamponamento do meio aquoso. A partir desse instante o pH da solução diminui dando início à descalcificação progressiva da fase C-S-H para pH inferior a aproximadamente 10,5 [8-10] de acordo com a seguinte reação:



onde C = CaO, S = SiO₂ e H = H₂O para a fase C-S-H; e x , z , r e t são coeficientes estequiométricos, sendo que r aumenta de acordo com a descalcificação, podendo chegar até metade da fração molar de cálcio da fase C-S-H no estágio intermediário da lixiviação ($0 < r \leq x/2$) [8]. Neste capítulo o r será usado para representar a descalcificação da fase C-S-H, sendo que para $r \leq 0,87$ ($x - r \geq 0,8$) a fase C-S-H é rica em cálcio, e para $r > 0,87$ ($x - r < 0,8$) a fase C-S-H é rica em silício, considerando a estequiometria inicial C_xSH_z , onde $x = 1,67$ [8].

Para pH abaixo de aproximadamente 10,6 ocorre descalcificação das fases AFm e AFt presentes na matriz cimentícia [9,10]. A descalcificação dessas fases acontece praticamente em paralelo com a descalcificação da fase C-S-H. Termodinamicamente, a ordem de dissolução das fases do cimento Portland hidratado, sem adição, é a seguinte: CH > AFm > AFt > C-S-H [9,10].

Estágio final – etapa da lixiviação que começa quando a maioria da concentração de cálcio da fase C-S-H tem sido perdida por descalcificação ($r > x/2$ na Reação 15.5), deixando para trás uma região rica em sílica hidratada. Nesse estágio, outras fases de baixa solubilidade podem tornar-se instáveis e também se dissolver/descalcificar. Durante esse período a maior parte da massa original é perdida por lixiviação tornando o material muito poroso nas partes lixiviadas, frágil e suscetível à desintegração [8].

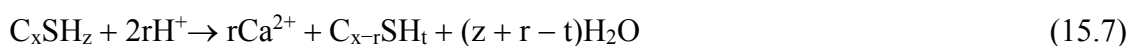
Quando ocorre saturação do lixiviado na superfície do material cimentício formam-se precipitados à base de cálcio tais como, sulfato de cálcio, carbonato de cálcio, cloreto de cálcio, etc., dependendo da composição do meio lixiviante. Esses depósitos são caracterizados pela coloração esbranquiçada, chamados de eflorescências. Um caso típico são as eflorescências formadas pelas infiltrações de água nos materiais cimentícios. O lixiviado é transportado para a superfície onde ocorre a evaporação da água e, conseqüentemente, a precipitação de compostos de cálcio.

A Figura 15.1 mostra a formação de eflorescências visíveis na parede de concreto entre os níveis de água alto e baixo de uma estação de tratamento de água residual [11]. A imagem foi realizada quando a água estava abaixo do nível baixo, mostrando a diferença entre a parte que ficava emersa e a parte que ficava imersa da parede de concreto. Na parte que ficava imersa o lixiviado fica dissolvido e na parte que ficava emersa o lixiviado da água infiltrada na parede precipita, formando depósitos esbranquiçados. Pode-se observar que a lixiviação e a desintegração progressiva da pasta de cimento endurecida abaixo da linha de água do nível baixo tornam cada vez mais aparente os agregados.



Figura 15.1. Formação de eflorescências na parede de concreto de uma estação de tratamento de água residual [11].

Em meios ácidos a taxa de lixiviação aumenta por causa dos cátions H^+ que tendem a neutralizar o efeito de tamponamento do meio aquoso devido à dissolução/descalcificação das fases do cimento hidratado (Reações 15.6 e 15.7). As águas com pH inferiores a 4,5 são classificadas como muito agressivas para os materiais cimentícios fabricados com cimento Portland (veja na Tabela 15.2). O efeito é mais pronunciado quando o eletrólito é renovado constantemente como é o caso de águas ácidas em movimento (ou não estagnadas) na superfície do material cimentício. A agitação ou movimentação favorece a dissolução/descalcificação por causa da dispersão do lixiviado e renovação do meio lixiviante.



onde $H = H_2O$ para a fase C-S-H e $0 < r \leq x$.

Em meios ácidos o mecanismo de degradação química depende da concentração dos sais dissolvidos e da solubilidade dos produtos. Sempre que se formam produtos solúveis tem-se a lixiviação do material cimentício. A alta solubilidade do bicarbonato de cálcio, nitrato de cálcio, cloreto de cálcio ou acetato de cálcio na água favorece o processo de lixiviação em meios formadores desses produtos. Por outro lado, a baixa solubilidade do sulfato de cálcio ou do carbonato de cálcio na água favorece a formação de produtos internos insolúveis em meios contendo sulfato ou carbonato, respectivamente. Quando ocorre precipitação interna de sulfato de cálcio ou carbonato de cálcio tem-se o ataque por sulfato ou a carbonatação, respectivamente.

15.1.3.2. Ataque por sulfato

Íons sulfato são muito comuns em eletrólitos de solos, águas naturais e em eletrólitos formados em meios atmosféricos contendo gases de enxofre (veja na subseção 11.2.1). Águas marinhas, esgoto sanitário, solos ricos em sulfato e meios atmosféricos poluídos por emissões de gases de enxofre são os locais mais suscetíveis ao ataque por íons sulfato.

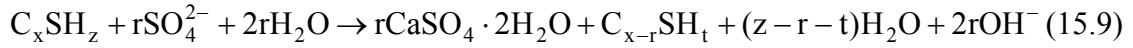
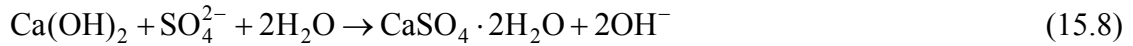
A degradação da pasta de cimento endurecida ocorre principalmente por sulfato do meio externo, mas dependendo da matéria prima do material cimentício pode haver um ataque por sulfato resultante da oxidação de sulfetos presentes nos agregados. Independentemente da origem do sulfato o ataque interno e/ou externo ocorre sempre após o endurecimento da pasta de cimento. O ataque por sulfato se resume na formação de gipsita seguida pela formação de etringita. Contudo, deve-se fazer distinção entre a etringita formada pela adição voluntária de gipsita (ou outro tipo de sulfato de cálcio) e a etringita formada pelo sulfato proveniente do meio externo de serviço do material ou de contaminações do(s) agregado(s). A etringita que se forma na hidratação do cimento contendo gipsita (ou outro tipo de sulfato de cálcio) é chamada de etringita primária e a etringita que se forma devido ao ataque por sulfato após a cura (endurecimento) da pasta de cimento é chamada de etringita secundária.

A etringita é uma fase dita expansiva, pois sua formação diminui a porosidade do material cimentício. Isso significa que ela forma um volume maior do que o volume perdido por seus precursores sólidos durante a reação. Durante a hidratação do cimento a formação da etringita primária não causa danos porque ela tem espaço para crescer e a pasta de cimento ainda tem plasticidade. Durante a formação da etringita secundária a pasta de cimento está endurecida e a limitação de espaço para o seu crescimento faz com que ela exerça pressão interna. Os danos causados pela etringita secundária se manifestam na forma de fissuras, delaminações ou escamações na superfície do material cimentício.

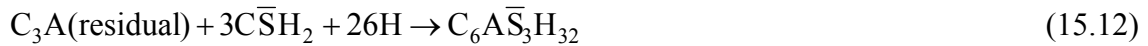
O processo de degradação do material cimentício devido ao ataque por sulfato externo pode ser descrito da seguinte forma:

1. Transporte de íons sulfato para o interior do material cimentício por meio de sua porosidade.
2. Formação de produtos expansivos: formação de gipsita e, em seguida, de etringita secundária.
3. Geração de tensões internas resultantes da formação de produtos expansivos.
4. Danificação do material na forma de fissuras, escamações ou delaminações.

Em contato com o material cimentício os íons sulfato reagem com a portlandita (prioritariamente) e com os silicatos de cálcio hidratados formando a gipsita de acordo com as Reações 15.8 e 15.9, onde $H = H_2O$ para a fase C-S-H e $0 < r \leq x$.



Em seguida, a gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O = \bar{C}\bar{S}H_2$) reage com fases de aluminato de cálcio hidratado ou com aluminatos de cálcio residuais (não hidratados) da pasta de cimento endurecida resultando na formação de etringita secundária ($C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$). Algumas das possíveis reações de formação de etringita secundária são as seguintes [4]:



A Figura 15.2 mostra imagens, realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), da morfologia da gipsita (Figura 15.2a) e da morfologia da etringita secundária (Figura 15.2b) formadas, por sulfato externo, na porosidade de amostras de concreto. As imagens foram realizadas após 110 dias de ensaios cíclicos de imersão das amostras por 21 horas em solução de Na_2SO_4 5% em massa à temperatura ambiente e emersão por 3 horas em ar ambiente [12]. A gipsita é caracterizada por apresentar morfologia na forma de flocos e a etringita é caracterizada pela formação de bastonetes/agulhas, conforme indicados pela linha de contorno e as setas sobre as imagens, respectivamente. Essas morfologias são típicas das fases formadas em espaços livres. A Figura 15.2b mostra a etringita formada na interface entre o agregado e a pasta de cimento endurecida do material cimentício.

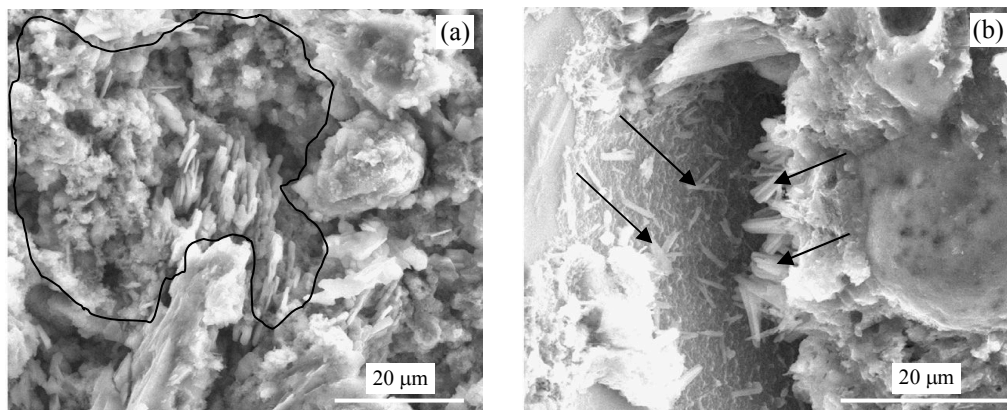


Figura 15.2. Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura de amostras de concreto atacadas por sulfato externo mostrando a formação de gipsita (a) e de etringita secundária (b) [12].

A gipsita também forma um volume maior do que o volume perdido por seus precursores sólidos do material cimentício, mas a expansão é menor do que a etringita secundária. A expansão de formação da gipsita e da etringita é de 124% e 227% em volume, respectivamente [13].

Inicialmente, a gipsita e a etringita secundária aumentam as propriedades mecânicas do material cimentício. As propriedades mecânicas aumentam até o momento em que os produtos formados provocam danificação no material. A danificação se manifesta quando a pressão interna ultrapassa o limite de resistência em tração da pasta de cimento endurecida. Os danos acumulados provocam uma diminuição das propriedades mecânicas do material cimentício. A danificação também favorece a penetração de sulfato pelas partes danificadas do material.

A Figura 15.3 mostra a razão entre o módulo de elasticidade do concreto atacado e o módulo de elasticidade do concreto antes do ataque por sulfato (E_r) em função do tempo de ensaio cíclico de imersão-emersão [12]. Aos 60 dias de cura, os corpos de prova foram secados e submetidos a ciclos de imersão em solução de Na_2SO_4 5% em massa por 21 horas à temperatura ambiente seguida por secagem ao ar ambiente por 3 horas. O módulo de elasticidade foi determinado por meio de medidas da frequência natural de vibração do concreto em diferentes tempos durante a corrida cíclica de imersão-emersão. Inicialmente, o valor de E_r aumenta até aproximadamente 72 dias de ensaio por causa da formação de gipsita e etringita secundária (Figura 15.2) e depois diminui progressivamente por causa dos danos cumulativos causados pela pressão interna provocada pela expansão da gipsita e da etringita secundária.

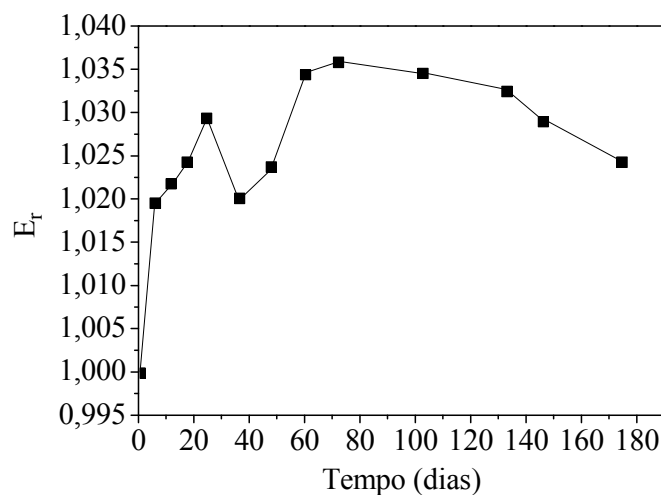


Figura 15.3. Valores de E_r de amostras de concreto atacadas por sulfato externo durante os ensaios cíclicos de imersão-emersão [12].

De acordo com a Reação 15.8 a formação de gipsita na porosidade do material cimentício depende da penetração de íons sulfato para dentro da porosidade e do pH do meio aquoso contido na porosidade. Tendo em vista que o pH do meio externo normalmente é inferior ao pH da solução contida na porosidade do material cimentício, ocorre um gradiente de pH na região atacada à medida que a portlandita vai se dissolvendo em profundidade. Na frente de dissolução o pH é maior e diminui em direção à superfície do material favorecendo a descalcificação da fase

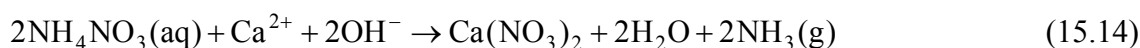
C-S-H e formação de gipsita de acordo com a Reação 15.9.

Ao contrário do ataque por sulfato em meio neutro ou básico, a corrosão em meios acidificados contendo sulfato não é puramente um ataque pelos íons sulfato, mas um ataque combinado pelo próton do ácido e pelo sulfato, onde o próton H^+ aumenta a dissolução/descalcificação das fases da pasta de cimento endurecida e, portanto, favorece a formação de gipsita e de etringita secundária enquanto durar o efeito de tamponamento do meio aquoso pelo material cimentício. Os principais meios formadores de ácido sulfúrico são os meios atmosféricos poluídos com gases de enxofre, águas ácidas de efluentes industriais ou de esgoto sanitário contendo sulfato, solos ácidos ricos em sulfato, solos fertilizados com nitrato de amônio ou ricos em pirita (FeS_2). Meios ácidos contendo sulfato também podem se formar por oxidação do enxofre elementar de substâncias inorgânicas ou orgânicas presentes em solos ou águas, principalmente pela ação de microrganismos oxidantes de enxofre (veja na subseção 13.2.2). O enxofre elementar é oxidado a sulfato, diminuindo o pH da água devido à formação de ácido sulfúrico.

O nitrato de amônio é muito utilizado em fertilizantes agrícolas. É um sal higroscópico e solúvel na água:



Em contato com o material cimentício o nitrato de amônio provoca lixiviação da pasta de cimento endurecida por causa da formação de nitrato de cálcio solúvel:

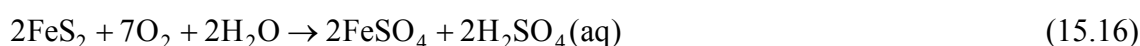


O amônio (NH_4^+) se decompõe facilmente para valores de pH elevados ($NH_4^+ \rightarrow NH_3 + H^+$) favorecendo a dissolução/descalcificação da matriz cimentícia.

A reação do amônio com o sulfato presente em eletrólitos de solos ou em águas forma amônia (NH_3) e ácido sulfúrico:

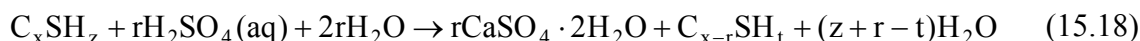


Em minas de minério de ferro, dejetos de carvão ou solos ricos em pirita (FeS_2) a formação de ácido sulfúrico ocorre pela oxidação da pirita em presença de água:



O ataque do material cimentício pelo ácido sulfúrico dissolvido no meio aquoso é caracterizado pela formação de gipsita resultante das reações do ácido sulfúrico solubilizado com as fases CH (Reação 15.17) e C-S-H da pasta de cimento endurecida, onde $H = H_2O$ para a fase

C-S-H e $0 < r \leq x$ (Reação 15.18). Dependendo do meio pode haver também a formação de etringita secundária conforme Reações 15.10 a 15.12.



É importante lembrar que a solubilidade do sulfato de cálcio depende do pH do meio. Nas partes onde o material cimentício não tem mais a capacidade de tamponamento do meio aquoso o pH diminui e a solubilidade do sulfato de cálcio aumenta. Quando os produtos formados se dissolvem tem-se a lixiviação do material cimentício.

Em meios atmosféricos poluídos com gases de enxofre o ácido sulfúrico pode se formar dentro da porosidade dos materiais cimentícios pela penetração do SO_2 proveniente das emissões ou das transformações de outros gases de enxofre (veja nas subseções 11.2.1.1 e 11.2.1.3). A formação de ácido sulfúrico por deposição seca de SO_2 em materiais cimentícios expostos a atmosferas poluídas consiste no transporte de SO_2 pela porosidade do material, dissolução e reação do SO_2 na fase líquida formando H_2SO_3 , oxidação para H_2SO_4 (veja a Reação 11.9) e reação do H_2SO_4 dissolvido com a fase CH (Reação 15.17), prioritariamente, e depois com a fase C-S-H (Reação 15.18), dependendo da continuidade de penetração de SO_2 após a dissolução da fase CH. Na sequência das reações a gipsita se transforma em etringita secundária.

O ácido sulfúrico proveniente dos gases de enxofre também pode entrar em contato com o material cimentício por meio da água da chuva, neblina, nevoeiro, etc. Nesses casos, ocorre deposição úmida dos poluentes contendo enxofre, na forma de ácido sulfúrico dissolvido na água, seguida pelo ataque do material cimentício pelas espécies agressivas.

Em meios suscetíveis ao ataque por sulfato são utilizados cimentos resistentes ao sulfato. Esses cimentos contêm, mais comumente, adições de material pozolânico. As pozolanas são ricas em sílica reativa e formam silicato de cálcio hidratado diminuindo a porosidade da pasta de cimento endurecida. Quanto menor é o tamanho médio dos particulados do cimento e das adições pozolânicas, menor é a porosidade e maior é a homogeneidade da pasta de cimento endurecida tornando o material cimentício mais resistente à corrosão, não somente por sulfato, mas por qualquer espécie corrosiva do meio. Qualquer adição que tende a densificar o material cimentício aumenta a sua resistência à degradação química. A porosidade também pode ser minimizada com a fabricação de materiais cimentícios com a menor razão água/cimento possível. A utilização de plastificantes na mistura permite diminuir ao máximo a razão água/cimento.

A norma NBR 12655:2006 fornece uma classificação da agressividade de solos e águas para as estruturas de concreto em função da concentração de sulfato solúvel presente no meio (Tabela 15.1). Na versão de 2022 as tabelas foram atualizadas/alteradas (veja a NBR 12655:2022).

Pelo menos alguma classificação desse tipo pode ser encontrada em normas da construção civil de muitos países. As normas mais completas fazem uma estimativa da agressividade do meio para os materiais cimentícios de construção em função da concentração

das principais espécies agressivas presentes no meio de trabalho do material cimentício. A Tabela 15.2 mostra um exemplo de classificação da agressividade do meio para os materiais cimentícios de construção em função do pH ou da concentração de espécies agressivas presentes em águas ou solos de acordo com a norma europeia EN 206-1. Essas classificações são de grande utilidade, pois elas servem de referência para selecionar o tipo de cimento, misturas e método de proteção da construção dependendo do potencial de agressividade do meio.

Tabela 15.1. Classificação da agressividade do meio para estruturas de concreto em função da concentração de sulfato em solos e águas de acordo com a norma NBR 12655:2006.

| Agressividade | Condições de exposição | | Máxima razão água/cimento (em massa) para concreto com agregado normal |
|---------------|--|--|---|
| | SO ₄ ²⁻ , solúvel em água, presente no solo (% em massa) | SO ₄ ²⁻ solúvel presente na água (ppm) | |
| Fraca | 0,00 a 0,10 | 0 a 150 | - |
| Moderada** | 0,10 a 0,20 | 150 a 1500 | 0,50 |
| Severa*** | Acima de 0,20 | Acima de 1500 | 0,45 |

** Água do mar.

*** Uso obrigatório de cimentos resistentes ao ataque por sulfato (NBR 5737).

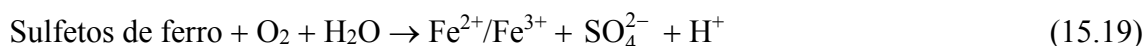
Fonte: NBR 12655:2006. Reproduzida com a permissão da ABNT.

Tabela 15.2. Classificação da agressividade do meio para os materiais cimentícios de construção fabricados com cimento Portland (CEM I) em função do pH ou da concentração de espécies agressivas presentes no meio para temperaturas entre 5 °C e 25 °C e água estagnada ou aproximadamente estagnada de acordo com a norma EN 206-1.

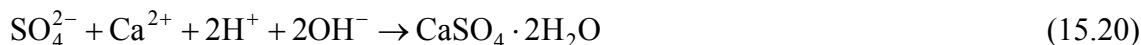
| Meio agressivo | pH/concentração | Agressividade | | |
|----------------|--|---------------|----------------|---------|
| | | Fraca | Moderada | Severa |
| Água | pH | 6,5 - 5,5 | < 5,5 - 4,5 | < 4,5 |
| | SO ₄ ²⁻ (mg·L ⁻¹) | 200 - 600 | > 600 - 3000 | > 3000 |
| | CO ₂ (mg·L ⁻¹) | 15 - 40 | > 40 - 100 | > 100 |
| | NH ₄ ⁺ (mg·L ⁻¹) | 15 - 30 | > 30 - 60 | > 60 |
| | Mg ²⁺ (mg·L ⁻¹) | 300 - 1000 | > 1000 - 3000 | > 3000 |
| Solo seco | SO ₄ ²⁻ (mg·kg ⁻¹) | 2000 - 3000 | > 3000 - 12000 | > 12000 |

Fonte: adaptada da norma EN 206-1:2000. © CEN, reproduzida com a permissão do Comitê Europeu de Normalização.

O ataque por sulfato interno é desencadeado pela lenta oxidação de sulfetos de ferro presentes nos agregados:



Os cátions H^+ da Reação 15.19 induzem a dissolução/descalcificação do material cimentício, basicamente dissolução da portlandita, favorecendo a formação de gipsita e hidróxidos de ferro:



A danificação da pasta de cimento endurecida ocorre pela pressão interna dos hidróxidos de ferro e/ou pela gipsita ou etringita secundária, proveniente da reação da gipsita (Reação 15.20) com as fases de aluminato da pasta de cimento endurecida.

15.1.3.3. Carbonatação

Estima-se que o dióxido de carbono (CO_2) lançado na atmosfera pela indústria do cimento contribui com 6% a 7% do total das emissões dos gases de efeito estufa [14]. Aproximadamente metade do CO_2 liberado na atmosfera pela indústria do cimento é da queima de combustíveis e a outra metade é da calcinação do carbonato de cálcio usado na fabricação do cimento:



onde T representa a temperatura de calcinação do carbonato de cálcio (CaCO_3).

O CO_2 presente na atmosfera é capturado lentamente pelos materiais cimentícios durante o seu ciclo de vida. Esse processo é chamado de carbonatação. A carbonatação ocorre durante a vida em serviço e após a demolição dos materiais cimentícios. O ciclo do CO_2 dos materiais cimentícios é similar ao ciclo do CO_2 das plantas. O CO_2 liberado pela calcinação do carbonato de cálcio usado no processo de fabricação do cimento é reabsorvido durante o ciclo de vida do material cimentício na forma de carbonato de cálcio. Na prática, o CO_2 presente na atmosfera pode ser de origem natural ou de diversas atividades do ser humano. O CO_2 antropogênico é proveniente principalmente da queima de combustíveis do petróleo, carvão mineral, gás natural, biomassa e da produção de hidrogênio por reação entre o metano e o vapor de água. O CO_2 de origem natural é oriundo principalmente da decomposição de matéria orgânica, queimadas de origem natural e erupções vulcânicas.

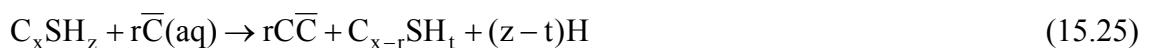
Diferentes modelos teóricos mostram que o aumento das emissões de CO_2 leva a um aumento da temperatura e das precipitações [15,16]. O aumento de dióxido de carbono na atmosfera, associado com as mudanças climáticas, tende a acelerar a carbonatação dos materiais cimentícios, podendo diminuir a vida útil em serviço de construções e/ou aumentar consideravelmente os custos com manutenção e substituição de material.

A carbonatação é um fenômeno que ocorre essencialmente em materiais cimentícios em contato com o ar atmosférico por causa das emissões de CO₂. A carbonatação em meios atmosféricos pode ocorrer por deposição seca e/ou por deposição úmida de CO₂. A carbonatação por deposição seca de CO₂ é um processo físico-químico que envolve transporte e dissolução do CO₂ no meio aquoso da porosidade do material cimentício, formação de ácido carbônico, ionização, difusão e reação com o cálcio das fases da pasta de cimento endurecida, basicamente com o cálcio das fases CH e C-S-H. Na carbonatação por deposição úmida o CO₂ removido da atmosfera é depositado sobre o material cimentício por um meio úmido tal como água da chuva, neblina, etc. Em seguida, o material cimentício é atacado pelas espécies agressivas presentes no meio.

A formação e ionização do ácido carbônico na água ocorre por meio das Reações 12.25 a 12.27. De acordo com essas reações, o CO₂ dissolvido no meio aquoso da porosidade da pasta de cimento endurecida induz a dissolução/descalcificação das fases hidratadas do cimento, prioritariamente da fase CH. Tendo em vista a natureza básica do material cimentício, os íons carbonato (CO₃²⁻) são as espécies dissolvidas predominantes do sistema carbonato na água, conforme mostra a Figura 12.11. Assim, a carbonatação da pasta de cimento endurecida pode ser generalizada por meio da seguinte reação:



O processo de dissolução/descalcificação das fases da matriz cimentícia é similar à lixiviação em termos de pH do meio, mas a carbonatação, ao contrário da lixiviação, forma precipitados internos. A carbonatação ocorre por efeito mútuo do próton H⁺ e do ânion CO₃²⁻ provenientes da ionização do ácido carbônico, formado pela dissolução do CO₂ no meio aquoso. O próton diminui o pH do meio favorecendo a dissolução da fase CH e a descalcificação da fase C-S-H à medida que o CO₂ vai se dissolvendo no meio aquoso da porosidade do material cimentício. Em paralelo, ocorre precipitação de carbonato de cálcio com a saturação de cálcio e carbonato no meio aquoso. As reações de carbonatação entre o CO₂ da atmosfera e as fases CH e C-S-H da pasta de cimento endurecida podem ser representadas pelas Reações globais 15.24 e 15.25, respectivamente, onde H = H₂O, $\bar{C} = \text{CO}_2$ e $0 < r \leq x$.



Inicialmente, a carbonatação provoca uma expansão volumétrica da pasta de cimento endurecida fabricada com cimento Portland sem adição. Em seguida, a expansão diminui progressivamente com a carbonatação e o material passa a ter uma retração volumétrica [17]. Embora a carbonatação das diferentes fases da pasta de cimento endurecida possa ocorrer em paralelo, a carbonatação da fase CH (portlandita) é a mais rápida no processo inicial da

carbonatação, provocando uma expansão da pasta de cimento endurecida. Com o consumo da fase CH o pH diminui e a carbonatação da fase C-S-H aumenta progressivamente, provocando retração da pasta de cimento endurecida [17]. A expansão ou retração ocorre devido à diferença de volume molar entre o carbonato de cálcio formado e as fases da pasta de cimento consumidas na carbonatação [17].

A retração da fase C-S-H completamente carbonatada ($r = x$ na Equação 15.25), com razão molar C/S (razão Ca/Si) inicial de aproximadamente 1,7, é de aproximadamente $7,8 \text{ mm} \cdot \text{m}^{-1}$ [17]. Quanto menor a razão molar C/S inicial da fase C-S-H, maior é a retração [17]. Portanto, cimentos Portland contendo adições que diminuam a razão molar C/S da fase C-S-H, aumentam a retração por carbonatação. Nesses casos, a expansão inicial é muito pequena/desprezível ou inexistente e a retração ocorre desde o início ou logo após o início da carbonatação por causa da menor proporção da fase CH e maior proporção da fase C-S-H [17].

De modo geral, a carbonatação da fase CH e das fases residuais $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$, do processo de hidratação do cimento, provoca expansão, enquanto que a carbonatação da etringita e da fase C-S-H provoca retração da pasta de cimento endurecida [17]. Contudo, devido à proporção predominante da fase C-S-H, a retração volumétrica por carbonatação da pasta de cimento endurecida é causada essencialmente pela retração da fase C-S-H.

A carbonatação tende a diminuir a porosidade total da pasta de cimento endurecida fabricada com cimento Portland sem adição e a água liberada pela carbonatação da fase CH favorece a hidratação das fases residuais $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$ do processo de hidratação do cimento Portland [17]. Sendo assim, a resistência à compressão aumenta por causa da precipitação de carbonato de cálcio e/ou por causa da hidratação das fases residuais que aumentam a resistência mecânica da pasta de cimento, principalmente pouco tempo após o endurecimento da pasta de cimento. O carbonato de cálcio, além de diminuir a porosidade da pasta de cimento endurecida, tem maior resistência mecânica do que a portlandita (CH) da pasta de cimento [17].

Por outro lado, a carbonatação diminui o pH e provoca a despassivação do aço usado no concreto (veja na subseção 15.1.4). Além disso, a retração provocada pela carbonatação pode levar à formação de microfissuras no material cimentício [17].

A carbonatação é um processo que avança em profundidade no material cimentício e pode ser avaliada por meio de medidas da profundidade carbonatada. Um método simples consiste em seccionar o material cimentício e, em seguida, aplicar solução de fenolftaleína na superfície seccionada. As partes carbonatadas ficam com aspecto inalterado, revelando a extensão da carbonatação no material cimentício, e as partes não carbonatadas ficam com coloração rosada/avermelhada, característica da fenolftaleína em meios fortemente alcalinos.

A profundidade de carbonatação (P_C) em função do tempo de exposição (t) do material cimentício tem sido modelizada de acordo com a Equação 15.26 [18], onde α é uma constante da equação que depende principalmente da pressão parcial de CO_2 , da porosidade inicial do material cimentício e das condições climáticas. A porosidade inicial é um fator que depende dos materiais, de suas proporções e da razão água/cimento. Quanto menor a porosidade do material cimentício, menor é o valor de α .

$$P_C = \alpha\sqrt{t} \quad (15.26)$$

O contato do material cimentício com águas ou eletrólitos ricos em ácido carbônico/bicarbonato provoca o fenômeno de carbonatação-descarbonatação/lixiviação. Eletrólitos carbonatados muito agressivos podem se formar pela saturação de CO₂ na porosidade do material cimentício ou no meio externo gasoso ou aquoso. Uma situação bem conhecida é a utilização de CO₂ na extração do petróleo. A injeção de CO₂ nos poços de petróleo provoca a saturação de CO₂ no meio e os materiais cimentícios usados ficam sujeitos ao fenômeno de carbonatação-descarbonatação/lixiviação [19].

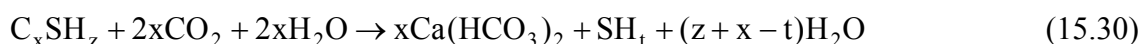
Inicialmente, o pH da água em contato com o material cimentício tende a se manter elevado por causa da dissolução/descalcificação das fases da pasta de cimento endurecida, principalmente da portlandita (CH), resultando na formação de carbonato de cálcio conforme as Reações 15.27 e 15.28, onde C = CaO e H = H₂O para as fases CH e C-S-H, e 0 < r ≤ x.



A formação de carbonato de cálcio fornece uma proteção temporária contra o ataque ácido tendo em vista que o carbonato de cálcio é menos solúvel do que o hidróxido de cálcio. Enquanto o material cimentício tem a capacidade de tamponamento do meio aquoso os íons carbonato (CO₃²⁻) são predominantes e ocorre a formação de carbonato de cálcio. A partir do momento que o material cimentício não tem mais a capacidade de tamponamento do meio aquoso o pH diminui. Consequentemente, a concentração de íons carbonato diminui e a concentração de bicarbonato (HCO₃⁻) passa a ser predominante a partir de um determinado instante, resultando na descarbonatação com formação de bicarbonato de cálcio solúvel:

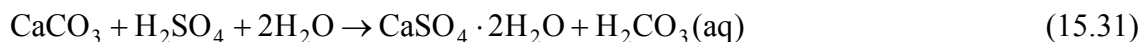


A formação de bicarbonato de cálcio solúvel marca o início da degradação química por lixiviação do material cimentício. Com a dissolução do carbonato de cálcio o meio ácido passa a atacar as partes remanescentes da matriz cimentícia. A lixiviação transforma o material cimentício em um material poroso rico em sílica hidratada (SH_t) por causa da lixiviação da fase majoritária de C-S-H da matriz cimentícia, conforme Reação 15.30, onde C = CaO e H = H₂O para as fases C-S-H e SH_t.

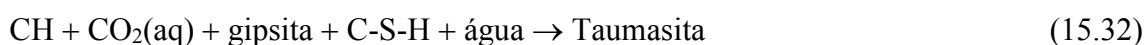


Se houver a formação de eletrólito de ácido sulfúrico sobre o material cimentício carbonatado, então ocorre descarbonatação com formação de gipsita (Reação 15.31) que, em

seguida, pode se transformar em etringita secundária (Reações 15.10 a 15.12).

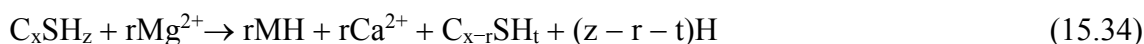


Eletrólitos de ácido sulfúrico podem se formar na superfície de materiais cimentícios carbonatados expostos em meios atmosféricos poluídos por emissões de gases de enxofre. A presença de sulfato em águas ou eletrólitos carbonatados em contato com o material cimentício pode resultar na formação de gipsita e etringita ou taumasita, que também é expansiva. A descalcificação da fase C-S-H provocada pelo meio ácido aumenta a proporção de sílica tornando possível a formação de taumasita ($\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) [20]. Temperaturas superiores a 15 °C favorecem a formação de etringita secundária enquanto que temperaturas inferiores a 15 °C favorecem a formação de taumasita [21,22]. Os danos provocados pela expansão da taumasita são similares àqueles provocados pela etringita secundária. A taumasita tem estrutura cristalina similar à etringita, mas pode provocar maiores danos ao material cimentício por causa do consumo de silício da fase C-S-H. A combinação dos danos provocados pela formação de produtos expansivos e pela degradação da fase C-S-H da pasta de cimento endurecida leva à perda de integridade física do material cimentício. A reação de formação da taumasita pode ser representada simplificada pela seguinte equação geral:

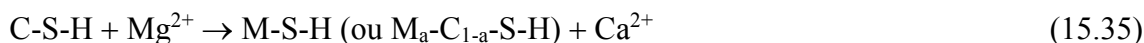


15.1.3.4. Ataque por íons de magnésio

Os íons de magnésio fazem parte dos principais cátions solúveis presentes em eletrólitos de solos e em águas naturais mineralizadas, principalmente na água do mar (veja na subseção 12.2.1). Desconsiderando as fases minoritárias da pasta de cimento endurecida, o ataque por íons de magnésio pode ser dividido em dois estágios. No primeiro estágio, o ataque das fases CH e C-S-H do material cimentício por íons de magnésio leva à formação de brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), representada por MH:



No estágio final ocorre uma reação de troca catiônica entre o cálcio da fase C-S-H da pasta de cimento endurecida e os íons de magnésio do meio:



onde M = MgO, C = CaO, S = SiO₂, H = H₂O, e *r* e *a* são coeficientes estequiométricos para as Reações 15.33 a 15.35.

O ataque pelo magnésio iônico não pode ser considerado individualmente, pois o mecanismo de degradação das fases da pasta de cimento endurecida também depende de outros íons agressivos presentes no meio e das condições de trabalho do material, principalmente do pH e da dureza da água.

Inicialmente, o contato do material cimentício com o meio aquoso de solos ou águas naturais, mais comumente com pH próximo do neutro, leva à dissolução/descalcificação da superfície da matriz cimentícia. O pH da água na superfície do material cimentício tende a se manter elevado, principalmente por causa da dissolução da fase CH (portlandita), favorecendo a precipitação de brucita (MH), pois ela é termodinamicamente estável para pH da água acima de 9,5 (veja na subseção 12.2.3.7).

Em presença de CO_2 dissolvido no meio aquoso também ocorre a precipitação de carbonato de cálcio/magnésio. A deposição de minerais na superfície do material cimentício forma um filme semiprotetor. A proteção contra o meio agressivo depende da homogeneidade, permeabilidade, aderência e espessura do filme depositado. A erosão provocada pelo movimento/fluxo de água na superfície é uma das principais causas de remoção dos minerais depositados. Além disso, a fissuração e o desprendimento do filme depositado podem ocorrer pela formação de produtos expansivos no material cimentício, formação de produtos de baixa aderência na interface entre o filme e o material cimentício, ciclos térmicos ou de molhagem/secagem, abrasão, impactos diversos, solicitações mecânicas de serviço, etc. Com a remoção dos minerais depositados e com a incapacidade de tamponamento da solução aquosa pelo material cimentício, o pH do meio e a razão molar Ca/Si da matriz cimentícia diminuem. O material cimentício perde a capacidade de se autoprotger e os íons de magnésio atacam a fase C-S-H de acordo com a Reação 15.35. A diminuição do pH e da razão molar Ca/Si da matriz cimentícia inibem a deposição de minerais de cálcio e favorecem a formação de M-S-H.

No ataque por magnésio iônico em presença de sulfato ocorre precipitação de brucita e formação de gipsita pela reação do cálcio dissolvido com os íons sulfato [23]. A formação de gipsita na porosidade do material cimentício aumenta, inicialmente, a resistência à compressão. Em um segundo estágio, a pressão expansiva devida à formação de gipsita e etringita secundária provoca danificações, diminuindo a resistência à compressão e favorecendo o ataque por íons de magnésio.

Já no ataque por magnésio iônico em presença de cloreto, a formação de cloreto de cálcio solúvel acelera a dissolução/descalcificação e, conseqüentemente, a formação de brucita e o ataque da matriz cimentícia. No estágio mais avançado do ataque, a penetração de íons de magnésio forma a fase M-S-H e os íons de cloro formam sais de cloreto com as fases de aluminato da matriz cimentícia. O mais conhecido é o cloroaluminato de cálcio ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), que é chamado de sal de Friedel [24].

A água do mar é particularmente um meio onde a corrosão química dos materiais cimentícios ocorre na presença de várias espécies agressivas. A água do mar tem múltiplas espécies dissolvidas incluindo íons de cloro, sódio, magnésio, sulfato e carbonato (veja na Tabela 12.3). Embora a água do mar possa apresentar alto potencial de agressividade para os materiais cimentícios, seu pH levemente básico associado com a presença considerável de sais

dissolvidos diminuem a agressividade marinha para a pasta de cimento endurecida submersa por causa dos depósitos minerais. Em águas calmas ou estagnadas forma-se uma camada externa de carbonato de cálcio e uma camada de brucita em contato com o material cimentício [24]. Abaixo do filme de minerais depositados formam-se outros produtos tais como gipsita, etringita e cloroaluminato de cálcio [24,25].

Na zona de arrebentação ou entre a linha de maré baixa e a linha de maré alta a degradação é acelerada, principalmente por causa da erosão que remove os produtos insolúveis resultantes da interação química entre o material cimentício e o meio. Além da erosão, os ciclos de molhagem e secagem, impacto de objetos flutuantes e, eventualmente, formação de gelo provocam a formação de fissuras e o desprendimento de material da superfície, contribuindo para a degradação do material cimentício.

15.1.3.5. Corrosão induzida por microrganismos

A corrosão induzida por microrganismos, também chamada de corrosão biogênica, é a corrosão causada ou alterada devido à atividade de microrganismos. Ela é comum em meios contendo água e ricos em nutrientes como solos, água do mar, esgoto e dejetos da atividade agropecuária e da indústria agroalimentar. O ataque do material cimentício ocorre basicamente pela formação de substâncias ácidas que, em seguida, atacam o material cimentício.

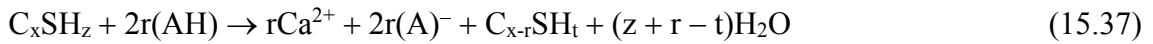
A colonização da superfície do material cimentício ocorre sempre que as condições de água, fontes de carbono, presença ou não de oxigênio, pH, temperatura, pressão e fonte de energia, para os seres autotróficos, permitem o desenvolvimento de microrganismos na superfície do material cimentício. A colonização ocorre por meio da formação de um biofilme onde os microrganismos interagem entre si, com o material e com o meio externo (veja na seção 13.3).

As principais substâncias agressivas para os materiais cimentícios, formadas pela atividade de microrganismos, são os ácidos orgânicos, ácido nítrico, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e ácido sulfúrico.

Ácidos orgânicos biogênicos – são basicamente produzidos por microrganismos fermentativos acidogênicos durante o processo de decomposição de matéria orgânica biodegradável. Esses microrganismos fermentativos acidogênicos produzem vários ácidos orgânicos tais como ácido acético, láctico, propiônico e butírico (veja na seção 13.1 e subseção 13.2.4). São ácidos fracos, mas quando concentrados podem provocar importantes alterações no pH do meio. Além das construções em meios naturais ricos em matéria orgânica, as instalações de materiais cimentícios usadas para produção, transporte ou armazenamento de produtos ou resíduos orgânicos, resultantes da atividade humana, apresentam alto potencial de degradação induzida por microrganismos.

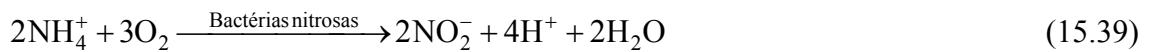
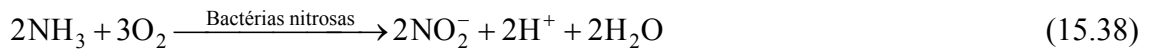
O primeiro efeito de qualquer ataque ácido no material cimentício é a dissolução/descalcificação da pasta de cimento endurecida. Os ácidos orgânicos produzidos pelos microrganismos formam sais de cálcio solúveis em água tais como acetato de cálcio,

lactato de cálcio e outros, provocando a lixiviação do material cimentício. O ácido acético (CH_3COOH) e o ácido láctico ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$) são dois dos principais ácidos orgânicos biogênicos. Os produtos da dissolução da fase CH (prioritária) e da descalcificação da fase C-S-H da pasta de cimento endurecida por esses dois ácidos podem ser representados pelas Reações 15.36 e 15.37.



onde $\text{A} = \text{CH}_3\text{COO}^-$ ou $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-$, $\text{H} = \text{H}_2\text{O}$ para a fase C-S-H e $0 < r \leq x$.

Ácido nítrico biogênico – forma-se pelo processo de nitrificação do amônio e/ou da amônia de origem biótica ou abiótica presentes no meio. A amônia é proveniente principalmente da decomposição microbiológica de matéria orgânica contendo nitrogênio e da fabricação e utilização de fertilizantes agrícolas. Em uma primeira etapa a amônia e/ou o amônio são oxidados para ácido nitroso pelas bactérias nitrosas do gênero *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira* e *Nitrosolobus* [26]:



Na etapa seguinte, as bactérias nítricas do gênero *Nitrobacter* e *Nitrococcus* oxidam o nitrito para nitrato, formando ácido nítrico no meio aquoso [26]:



Quando em contato com o material cimentício o ácido nítrico dissolvido na água forma nitrato de cálcio solúvel, causando lixiviação da pasta de cimento endurecida. A degradação das fases CH e C-S-H ocorre por meio das Reações 15.41 e 15.42, onde $\text{H} = \text{H}_2\text{O}$ para as fases CH e C-S-H, e $0 < r \leq x$.



Os cimentos de aluminato de cálcio são mais resistentes a ataques ácidos do que o cimento Portland [27]. O cimento Portland é mais vulnerável ao ataque ácido porque as principais fases da pasta de cimento endurecida se degradam mais facilmente em contato com meios ácidos. A portlandita, em particular, se dissolve facilmente aumentando a porosidade e a área de superfície do material cimentício, favorecendo a penetração e a reação das espécies

agressivas com as demais fases da pasta de cimento endurecida.

Os cimentos de aluminato de cálcio são constituídos basicamente por Al_2O_3 e CaO , com pouca ou nenhuma sílica, combinados principalmente na forma de aluminato monocálcico (CA) [27]. As fases estáveis da hidratação do CA são $\text{Al}(\text{OH})_3$ e C_3AH_6 , onde $\text{C} = \text{CaO}$, $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{H} = \text{H}_2\text{O}$ para a fase C_3AH_6 [27]. Durante o ataque ácido da fase C_3AH_6 endurecida forma mais hidróxido de alumínio insolúvel [27]:



A formação de hidróxido de alumínio na superfície e porosidade protege o material cimentício contra o ataque de meios ácidos enquanto o pH ficar acima de aproximadamente 4 (veja na Figura 6.3). Abaixo desse pH ocorre a dissolução do hidróxido de alumínio:



Dióxido de carbono biogênico – o CO_2 biogênico é um dos produtos finais da decomposição da matéria orgânica biodegradável. Os climas que apresentam umidade e temperatura mais elevadas favorecem a produção biogênica de CO_2 , pois essas condições aumentam a atividade microbiológica.

Independentemente da origem, o CO_2 dissolvido diminui o pH do meio e provoca a carbonatação dos materiais cimentícios. Dependendo do meio e de sua concentração o CO_2 dissolvido pode formar carbonato de cálcio insolúvel, como é o caso dos materiais cimentícios expostos na água do mar e em meios atmosféricos, formar bicarbonato de cálcio solúvel em meios saturados com CO_2 após um período inicial de carbonatação, ou contribuir com a degradação química do material cimentício em associação com outras espécies químicas dissolvidas no meio aquoso em contato com as fases do cimento hidratado.

Sulfeto de hidrogênio e ácido sulfúrico biogênicos – o sulfeto de hidrogênio (H_2S) biogênico é um produto final da redução anaeróbia de enxofre, seja ele elementar ou de espécies químicas contendo enxofre oxidado, por bactérias sulfetogênicas (veja na subseção 13.2.1). Essas bactérias redutoras de enxofre produzem sulfeto, que em meios aquosos com pH em torno do neutro e, principalmente em meios ácidos, se transforma em H_2S (veja na Figura 13.1).

No caso de materiais cimentícios expostos em meios atmosféricos, o H_2S liberado na atmosfera pode se dissolver no meio aquoso presente na superfície ou porosidade do material cimentício. Em meio aquoso básico o sentido das Reações 13.5 e 13.4 é da direita para a esquerda, liberando H^+ e, conseqüentemente, provocando dissolução/descalcificação do material cimentício para pH inferior a aproximadamente 12,5 [8].

A formação de ácido sulfúrico biogênico tem sido atribuída principalmente à atividade de bactérias do gênero *Acidithiobacillus* [21]. Essas bactérias tem a capacidade de oxidar enxofre orgânico ou inorgânico e podem diminuir o pH do meio aquoso para valores em torno de 1 [21,28].

A colonização pelas bactérias oxidantes de enxofre pode iniciar mesmo para pH acima de 9, mas ela torna-se favorável quando o pH da superfície do material está abaixo de 9 [21,28,29]. O pH alcalino do extrato aquoso do material cimentício é muito elevado para a maioria dos microrganismos e a diminuição de seu pH inicial depende essencialmente da interação do material cimentício com o meio. A carbonatação e a lixiviação do material cimentício são os principais processos responsáveis pela diminuição do pH na superfície do material.

A corrosão por ácido sulfúrico biogênico é muito comum nas redes de esgoto doméstico, de dejetos da pecuária e de dejetos industriais contendo enxofre. As redes de esgoto são os locais mais afetados por causa das condições favoráveis para o desenvolvimento de microrganismos: baixo fluxo e/ou estagnação do lodo aquoso, grandes quantidades de nutrientes, baixa ventilação/aeração, menor variação de temperatura, maior umidade nas partes emersas e maior temperatura média no interior das redes de esgoto do que nas partes externas (ao ar livre).

A Figura 15.4 mostra o processo inicial de degradação da parte interna emersa de uma tubulação de esgoto devido à atividade de microrganismos redutores/oxidantes de enxofre. Durante um período inicial, a corrosão química do material cimentício é lenta e ocorre pela ação de agentes ácidos bióticos e/ou abióticos. O H_2S biótico é um dos agentes ácidos que diminui o pH alcalino da superfície do material cimentício.

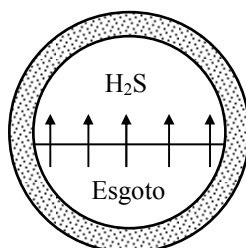


Figura 15.4. Formação de H_2S dentro de uma tubulação de esgoto devido à atividade de bactérias anaeróbias sulfetogênicas.

Nas partes imersas não aeradas do esgoto as bactérias redutoras de enxofre liberam sulfeto por meio da atividade metabólica levando, em seguida, à formação de sulfeto de hidrogênio (H_2S) de acordo com as Reações 13.4 e 13.5. Com a saturação, o H_2S passa a ser liberado para a atmosfera dentro da tubulação ($H_2S(aq) \leftrightarrow H_2S(g)$) que, em seguida, se dissolve na água condensada na superfície emersa do material cimentício ou penetra e se dissolve no eletrólito do interior da porosidade. Quando o pH do meio aquoso da superfície do material diminui para valores inferiores a 9, as condições de colonização da superfície por bactérias e fungos tornam-se favoráveis. A partir desse instante a corrosão do material cimentício aumenta devido à atividade de microrganismos acidogênicos, incluindo as bactérias oxidantes de enxofre. Em uma faixa de pH em torno do neutro ocorre a oxidação biológica em cadeia do H_2S dissolvido, ou de outras espécies químicas contendo enxofre reduzido ou enxofre elementar, pelas bactérias oxidantes de enxofre neutrofilicas, formando ácidos politiônicos e ácido sulfúrico [29]. Essa atividade metabólica diminui ainda mais o pH do meio e leva à colonização de

bactérias oxidantes de enxofre acidofílicas para pH inferiores a 4,5 tais como as bactérias *Acidithiobacillus thiooxidans* [21,29]. Nessas condições, o H_2S dissolvido ou outras espécies químicas contendo enxofre reduzido ou enxofre elementar são oxidados a sulfato pelas bactérias oxidantes de enxofre acidofílicas, resultando na formação de ácido sulfúrico no meio aquoso [29].

O ataque ao material cimentício nas partes emersas da tubulação forma uma camada onde os produtos de corrosão são constituídos majoritariamente por gipsita [29,30]. A porosidade e a fissuração da camada favorecem a penetração das espécies químicas agressivas alimentando a corrosão do material cimentício.

Para os materiais cimentícios fabricados com cimento Portland comum (CP I/equivalentes), a profundidade corroída/atacada (y) em meios formadores de ácido sulfúrico aumenta com o tempo (t) de acordo com a Equação 15.45, onde b varia entre 0,5 e 1 e β é uma constante da equação [28,29].

$$y = \beta(t)^b \quad (15.45)$$

As Figuras 15.5a e 15.5b mostram uma vista geral do aspecto da superfície de uma amostra de concreto, fabricada com cimento Portland comum, antes do ensaio e 26 meses após exposição no interior de uma canalização de esgoto [29]. As amostras ficaram penduradas na parte interna emersa superior da canalização. A Figura 15.5c é uma imagem ampliada da Figura 15.5b mostrando que a camada de produtos de corrosão que fica aderida contém fissuras e porosidades que permitem a penetração do meio corrosivo. As imagens realizadas com maiores ampliações também mostraram a presença de biofilme na superfície do material atacado (Figura 15.5d) [29].

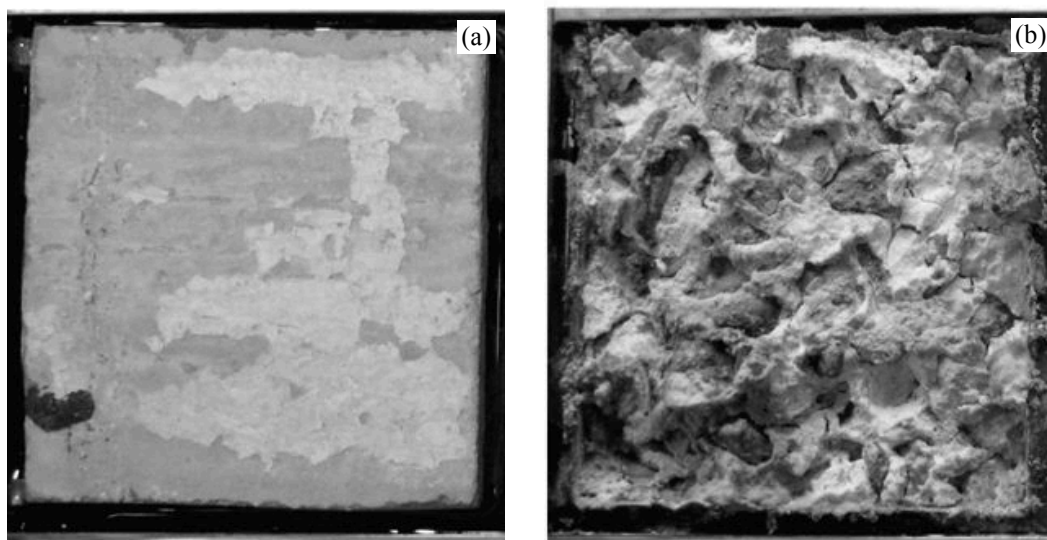


Figura 15.5. Aspecto da superfície do concreto antes do ensaio (a) e 26 meses após exposição em uma canalização de esgoto (b) [29].

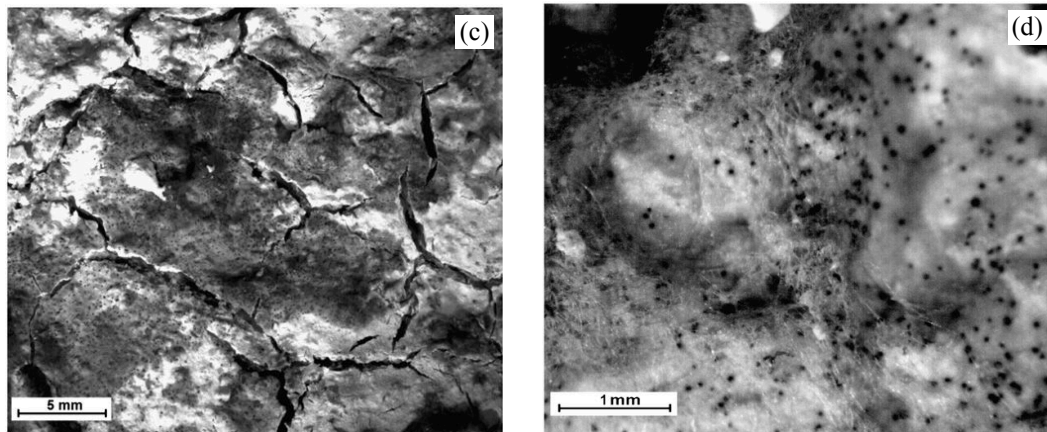


Figura 15.5 (continuação). Imagens ampliadas mostrando a fissuração e porosidade 26 meses após a exposição (c), e os nódulos e hifas na superfície observados 14 meses após a exposição (d) [29].

A corrosão biogênica do material cimentício em canalizações de esgoto tem sido considerada indiretamente como um ataque químico nas classificações de agressividade do meio. Contudo, algumas normas já incluem uma classificação da agressividade em função da concentração de H_2S no meio, como é o caso da norma francesa FD P-18-011 (2009). De acordo com essa norma, a agressividade do H_2S no ar atmosférico em presença de oxigênio e com umidade superior a 75% é classificada de baixa, moderada ou alta para concentrações de H_2S no ar (em $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) inferior a 0,1 (baixa), de 0,1 a 10 (moderada), ou maior que 10 até 200 (alta), respectivamente. Essa classificação está baseada em concentrações uniformes. Se a concentração de H_2S não é uniforme, então a concentração média para agressividade moderada e alta fica entre $0,1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ a $7 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ e entre $7 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ a $25 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente.

15.1.4. Corrosão do reforço metálico

O aço-carbono é o material metálico de reforço comumente usado no concreto. Ao entrar em contato com o meio alcalino durante a cura do concreto ocorre a formação espontânea de uma camada passiva que protege o aço-carbono.

A camada de cobrimento de material cimentício é a parte da estrutura que garante a proteção do aço-carbono contra a corrosão. Portanto, a corrosão do reforço metálico ocorre por meio da degradação da camada de cobrimento e/ou por meio da penetração de espécies corrosivas para o aço pela porosidade do material cimentício. A corrosão do reforço metálico nas partes das estruturas de concreto que ficam enterradas/submersas também pode ser provocada por correntes de fuga (veja na subseção 12.1.1.5).

A degradação da camada de cobrimento pode ocorrer por corrosão ou por fissuração e/ou desintegração por retração, vibrações, erosão, trabalho mecânico, movimentação de terreno, formação de gelo na porosidade e impacto de objetos diversos.

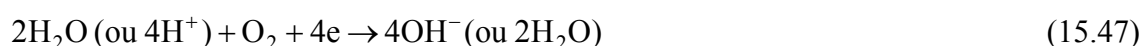
Portanto, a despassivação do reforço metálico depende do meio de serviço, dos materiais e das proporções das misturas usadas na fabricação do material cimentício, e da espessura da

camada de cobrimento de material cimentício. Os principais fatores que podem ser modificados nos materiais de construção fabricados com o mesmo tipo de cimento são a porosidade do material cimentício e a espessura da camada de cobrimento. Quanto menor a porosidade do material cimentício e maior a espessura da camada de cobrimento, maior é o tempo que as espécies corrosivas do meio levam para chegar até o material metálico. A partir do momento que a(s) espécie(s) corrosiva(s) entra(m) em contato com o reforço metálico, ainda existe um tempo de incubação para a despassivação.

A lixiviação, a carbonatação e/ou a penetração de ânions agressivos são as principais causas que levam à despassivação do aço-carbono usado de reforço no concreto. A lixiviação e a carbonatação diminuem o pH e os ânions agressivos interagem com a camada passiva, provocando a despassivação do aço-carbono. A carbonatação e o ataque por cloreto são as causas mais comuns de despassivação do aço-carbono usado de reforço no concreto. O aço-carbono galvanizado ou os aços inoxidáveis apresentam uma maior resistência à corrosão do que o aço-carbono [31,32], mas o custo mais elevado limita a aplicação desses materiais metálicos alternativos.

A despassivação devida à carbonatação ocorre quando o pH do meio aquoso em contato com o aço-carbono baixar para valores inferiores a aproximadamente 9 [33]. Abaixo desse pH o filme passivo não é mais termodinamicamente estável e o aço-carbono perde a passividade. Portanto, todos os meios externos capazes de diminuir o pH do meio aquoso adjacente à superfície do aço-carbono para valores inferiores a aproximadamente 9 provocam a corrosão do reforço metálico de aço-carbono.

A corrosão do aço-carbono incorporado no concreto ocorre por reação eletroquímica onde a corrente anódica é a de oxidação do ferro (Reação 15.46) e a corrente catódica é a de redução do oxigênio dissolvido (Reação 15.47) ou do hidrogênio da água ou de substância(s) ácida(s) (Reação 15.48).



A reação catódica depende da disponibilidade de oxigênio dissolvido e do pH do meio aquoso em contato com o aço-carbono. Quando o meio aquoso em contato com o aço-carbono é aerado e tem pH maior que 4 a reação catódica é a de redução do oxigênio (Reação 15.47). Quando o meio não é aerado ou o pH do meio é inferior a aproximadamente 4 a corrente catódica é a de redução do hidrogênio (Reação 15.48). Em meio neutro ou básico não aerado a única reação possível é a de redução do hidrogênio da água na ausência de um soluto oxidante (Reação 2.9), mas essa reação é muito lenta e somente é possível se o potencial de corrosão for menor (menos nobre) do que o potencial reversível do eletrodo de hidrogênio (potencial de desprendimento de hidrogênio da água) do meio aquoso. Independentemente da origem, o hidrogênio atômico formado pela reação catódica na superfície do reforço metálico pode penetrar no material metálico e/ou se combinar e desprender na forma de H_2 . Portanto, além da

perda de massa a corrosão do reforço metálico também pode provocar a fragilização por hidrogênio do reforço metálico nos locais de redução de hidrogênio.

No estágio de propagação da corrosão a reação de oxidação do ferro (Reação 15.46) do aço-carbono é limitada pela reação catódica em meios aquosos com pH em torno do neutro ou básico. Os produtos de corrosão são basicamente formados por óxidos e hidróxidos de ferro, mas dependendo das espécies dissolvidas e de suas concentrações também pode ocorrer a formação de outros produtos de corrosão de ferro (veja nas subseções 11.5.1 e 12.2.3).

Os produtos de corrosão insolúveis de ferro formam um volume bem maior do que o volume de metal consumido na corrosão [34]. Com o tempo, os produtos de corrosão expansivos levam à fissuração/desprendimento da camada de material cimentício que cobre o aço, expondo ainda mais o reforço metálico ao meio corrosivo. Se não for feito nenhum reparo e/ou substituição toda a seção transversal do material metálico é consumida pela corrosão com o tempo.

O cloreto é um dos principais ânions encontrados em eletrólitos de solos, águas naturais, eletrólitos formados em atmosferas marinhas e industriais e é o principal ânion agressivo despassivante do aço-carbono usado no concreto. O cloreto é uma das principais causas de fissuração do concreto armado, principalmente em regiões marinhas. A despassivação inicia quando a concentração de cloreto livre na interface concreto/aço atinge uma concentração crítica. Após a despassivação, os produtos de corrosão expansivos preenchem os espaços vazios adjacentes à despassivação e depois exercem pressão interna até o momento que ocorre a fissuração ou desprendimento da camada de cobertura de material cimentício. A degradação do material cimentício, provocada pela corrosão do reforço metálico por cloreto do meio externo, pode ser dividida em dois estágios:

Iniciação – é o período de tempo que o cloreto presente no meio externo leva para penetrar no material cimentício e provocar a despassivação do reforço metálico.

Propagação – período que inicia com a corrosão, após a despassivação do material metálico, até o fissuramento ou desprendimento da camada de cobertura de material cimentício. O fissuramento/desprendimento da camada de cobertura favorece o contato do material metálico com o meio, acelerando a sua degradação.

Uma parte do cloreto externo que penetra no concreto fica retida pelas fases do cimento hidratado por ligação química ou por adsorção física/química. O cloreto retido é chamado de cloreto ligado e o cloreto que fica dissolvido na água contida na porosidade do concreto é chamado de cloreto livre. Somente o cloreto livre é considerado capaz de provocar a despassivação do aço. A concentração de cloreto livre na interface concreto/reforço depende basicamente do teor de umidade, pH e temperatura do concreto, e da capacidade de retenção de cloreto pela matriz cimentícia. A concentração retida de cloreto externo depende da porosidade, das fases da pasta de cimento endurecida, de suas proporções, do teor de umidade, pH e temperatura do concreto, e da concentração de cloreto previamente existente no concreto. Alterações na temperatura e/ou no pH do meio aquoso interferem na estabilidade das fases e, conseqüentemente, na concentração de cloreto livre. Dependendo das condições o cloreto ligado

pode ser liberado para o meio aquoso e contribuir para a despassivação do aço. Assim, não é possível estabelecer um valor crítico geral de concentração de cloreto livre ou total tendo em vista os diferentes tipos de cimento, misturas e os diferentes meios de serviço das estruturas de concreto. Na prática, a concentração de cloreto livre é igual à concentração de cloreto solúvel em água e a concentração de cloreto total é igual à concentração de cloreto solúvel em ácido [35].

Para o concreto de cimento Portland exposto ao ar atmosférico a concentração crítica de cloreto total solúvel em água é estimada entre 0,4% e 1% em massa com relação à massa de cimento para o reforço de aço-carbono [35,36]. O cloreto total no concreto é a soma do cloreto introduzido na fabricação do concreto mais o cloreto que penetra no material depois de sua fabricação. Na fabricação o cloreto pode entrar por meio da água, aditivos e/ou agregados contendo sais de cloreto. De modo geral, as normas de construção civil não permitem o uso de aditivos contendo cloro em sua composição na construção de estruturas de concreto armado ou protendido.

Para evitar a degradação de estruturas de concreto de cimento Portland com reforço de aço-carbono existem normas que estabelecem valores limites de cloreto no concreto com relação à massa de cimento ou de concreto. A norma brasileira NBR 12655 estabelece a porcentagem máxima de cloreto (Cl^-) no concreto, solúvel em água, com relação à massa de cimento, para a proteção das estruturas devido à despassivação por cloreto do reforço de aço-carbono. A concentração limite é estabelecida em função do meio de serviço e/ou do tipo da estrutura de concreto de cimento Portland conforme consta na Tabela 15.3. O procedimento experimental para a determinação da concentração total de cloreto solúvel em água está prescrito na norma ASTM C 1218 e ASTM C 114.

Tabela 15.3. Porcentagem máxima de cloreto no concreto (solúvel em água) com relação à massa de cimento para estruturas de concreto de cimento Portland conforme NBR 12655.

| Estrutura/ambiente de serviço | % máxima de Cl^- no concreto (solúvel em água) com relação à massa de cimento |
|--|--|
| Concreto protendido | 0,05 |
| Concreto armado exposto em meios contendo cloretos nas condições de serviço da estrutura | 0,15 |
| Concreto armado em condições de exposição não severas (seco ou protegido da umidade nas condições de serviço da estrutura) | 0,40 |
| Outros tipos de construção com concreto armado | 0,30 |

Fonte: NBR 12655:2006. Reproduzida com a permissão da ABNT.

Na versão de 2022 os limites de cloreto permaneceram os mesmos, mas os tipos de estruturas/meios de serviço das estruturas foram atualizados/alterados na Tabela 15.3 (veja a norma NBR 12655:2022).

As medidas preventivas mais comuns, além dos materiais e proporções mais adequadas, consistem na utilização de inibidores de corrosão adicionados durante a fabricação do concreto e/ou na aplicação de impermeabilizantes ou revestimentos poliméricos.

O cloreto provoca ou contribui para a despassivação e manutenção do estado ativo do reforço metálico e aumenta a condutividade elétrica do eletrólito formado na porosidade do material cimentício, favorecendo as reações de corrosão. Contudo, a cinética de corrosão do reforço metálico no estado ativo/parcialmente ativo em meios aerados depende da disponibilidade de oxigênio. Nas estruturas ou nas partes das construções que ficam imersas ou enterradas a taxa de corrosão do aço ativo ou parcialmente ativo diminui por causa da menor disponibilidade de oxigênio, mesmo em meios aquosos muito salinos.

A literatura mostra que quanto maior a resistividade elétrica do material cimentício, menor é a corrosão do reforço de aço-carbono [37]. Os compostos solúveis em água presentes no material cimentício são os responsáveis pela condutividade elétrica no eletrólito, mas para que haja a mobilidade iônica é necessário a presença de água na porosidade do material cimentício. Assim, o teor de umidade do material cimentício é um dos principais fatores que influem na sua resistividade elétrica. A resistividade elétrica é o inverso da condutividade elétrica e também é medida pelo método de Wenner nos materiais cimentícios (ASTM G 57 – veja na subseção 12.1.2). No Brasil, a determinação da resistividade elétrica do concreto está normalizada na NBR 9204 (2012). A resistividade elétrica do concreto seco em estufa é da ordem de $10^6 \Omega \cdot m$ enquanto que no concreto saturado é da ordem de $10 \Omega \cdot m$ [38].

A água na porosidade do material cimentício também é necessária para a dissolução/transporte de oxigênio ou de outras espécies corrosivas presentes no meio de serviço da estrutura. Portanto, os principais fatores que influem na cinética de corrosão do reforço metálico despassivado são a disponibilidade de oxigênio, a resistividade elétrica, teor de umidade, pH e temperatura do concreto.

A Figura 15.6 mostra as relações entre densidade de corrente de corrosão (i_{cor}) do aço-carbono e resistividade elétrica do material cimentício encontradas por Hornbostel *et al.* [37] após uma revisão da literatura. Os corpos de prova de argamassa ou de concreto foram fabricados com cimento Portland com razão água/cimento que variou de 0,40 a 0,65. De modo geral, os experimentos foram realizados por períodos que variaram de 1 ano a 5 anos em diferentes condições de exposição naturais ou simuladas em laboratório em meios indutores da corrosão no aço por carbonatação e/ou por cloreto. Ensaio com diferentes condições de umidade relativa do ar também foram realizados para favorecer a corrosão do aço-carbono inserido no material cimentício e/ou para avaliar a resistividade elétrica. Na grande maioria dos trabalhos publicados a densidade de corrente de corrosão do aço-carbono incorporado no material cimentício foi calculada por meio de medidas da resistência de polarização (Equação 5.14). Os valores aproximados de B amplamente utilizados para calcular a densidade de corrente de corrosão são de 52 mV ou 26 mV para o estado passivado ou estado ativo (não passivado) do

aço-carbono embutido no material cimentício, respectivamente [33,39]. A transição do estado passivado para o estado ativo (despassivação) é caracterizada por uma queda no potencial de corrosão.

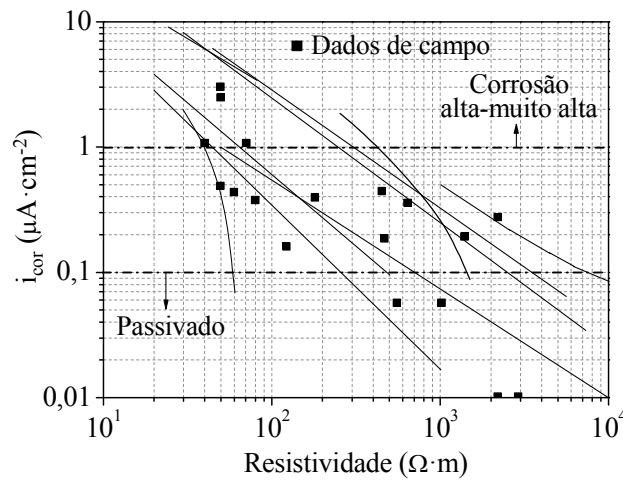


Figura 15.6. Relações entre densidade de corrente de corrosão do aço-carbono e resistividade elétrica do material cimentício [37].

A Figura 15.6 mostra que existe uma grande dispersão nos resultados experimentais entre os trabalhos publicados. Todas as relações matemáticas encontradas na literatura com medidas experimentais em corpos de prova (linhas contínuas na Figura 15.6) mostram que a densidade de corrente de corrosão do aço-carbono é inversamente proporcional à resistividade elétrica. Na grande maioria a relação é linear no gráfico log-log.

De acordo com a classificação da corrosão do aço-carbono, apresentada por Oelssner *et al.* [40], para densidade de corrente de corrosão (i_{cor}) inferior a $0,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ o aço-carbono embutido no concreto está passivado e para i_{cor} superior a $1,0 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ a corrosão no aço-carbono é considerada alta-muito alta (veja as linhas traço-ponto na Figura 15.6). Para i_{cor} entre $0,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $0,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ a corrosão no aço-carbono é considerada baixa-moderada e para i_{cor} entre $0,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $1,0 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ a corrosão no aço-carbono é considerada moderada-alta [40]. Portanto, os resultados apresentados na Figura 15.6 servem de alerta para as classificações de corrosão do aço-carbono feitas somente em função da resistividade elétrica do concreto. Os retângulos pretos sobre a Figura 15.6 são de medidas realizadas em campo na estrutura de um prédio durante seis meses. A dispersão de valores abrange praticamente toda a faixa das linhas de tendência apresentadas nos trabalhos publicados.

15.1.5. Reação álcali-agregado

A reação álcali-agregado (RAA) é um termo utilizado para designar a reação química que ocorre entre os minerais reativos presentes nos agregados e os hidróxidos de metais alcalinos dissolvidos (OH^- , Na^+ , K^+) no meio aquoso da porosidade do material cimentício. As fontes de metais alcalinos são a água e os materiais usados na fabricação do material cimentício,

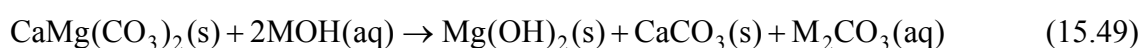
principalmente o cimento, e o meio de serviço da estrutura contendo compostos solúveis de metais alcalinos.

Para prevenir os possíveis danos aos materiais cimentícios devido à RAA muitas normas de construção civil limitam a concentração máxima de compostos de metais alcalinos no cimento Portland ou no concreto. A concentração é expressa em termos de Na_2O -equivalente ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$) que corresponde à massa de $\text{Na}_2\text{O} + 0,658 \times \text{K}_2\text{O}$ com relação à massa de cimento ou com relação ao volume de concreto. As normas também estabelecem ações preventivas e métodos de ensaios e de análises para avaliar a reatividade ou o potencial de reatividade dos agregados. No Brasil as diretrizes normalizadas foram publicadas em seis partes pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), denominadas NBR 15577-1 a 15577-6 (2008).

Reação álcali-sílica/silicato – a reação álcali-sílica é a mais conhecida e a mais comumente encontrada nas construções realizadas pelo homem. A reação ocorre entre a sílica reativa dos agregados e os hidróxidos de metais alcalinos solúveis formando um gel expansivo de silicato de metais alcalinos na superfície do agregado em presença de água. O gel se comporta como uma membrana semipermeável permitindo a difusão dos íons OH^- , Na^+ , K^+ do meio aquoso em direção à superfície do agregado onde ocorre a reação e crescimento do gel de silicato [41]. Na parte externa dessa camada os íons de cálcio presentes no meio aquoso formam um gel de silicato de cálcio mais denso (CSH) [41]. Essa camada externa também é permeável à hidroxila e íons de metais alcalinos, permitindo o crescimento do gel de silicato de metais alcalinos. Além disso, o gel de silicato age como uma película retentora que restringe a remoção dos produtos da reação garantindo uma maior pressão do gel expansivo, podendo chegar até 20 MPa [41,42]. Esse valor é maior do que o limite de resistência em tração da pasta de cimento Portland comum endurecida. Portanto, adições de pozolana ou minerais reativos com os metais alcalinos funcionam como inibidores da formação do gel expansivo, pois eles diminuem a concentração de metais alcalinos solúveis da pasta de cimento Portland endurecida.

A reação álcali-silicato ocorre entre os hidróxidos de metais alcalinos solúveis e os silicatos reativos dos agregados em presença de água. O mecanismo reativo é semelhante à reação álcali-sílica, mas ocorre mais lentamente. Em ambos os casos a formação de gel expansivo causa, conseqüentemente, fissuramento do material cimentício quando a pressão interna provocada pela formação do gel ultrapassa o limite de resistência em tração da pasta de cimento endurecida.

Reação álcali-carbonato – é uma reação que ocorre entre os hidróxidos de metais alcalinos solúveis e a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) presente em agregados carbonáticos. O ataque à dolomita de agregados carbonáticos pelos hidróxidos de metais alcalinos dissolvidos no meio aquoso da porosidade do material cimentício é chamado de desdolomitização, representada pela Reação 15.49, onde M representa um metal alcalino tal como sódio, potássio ou lítio [43-45]. Os produtos sólidos (s) da dissolução da dolomita são a brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e a calcita (CaCO_3).



A diferença percentual de volume dos produtos sólidos da Reação 15.49 com relação ao volume da dolomita consumida é de $-5,1\%$ (em volume) [45]. O valor negativo significa que a reação de desdolomitização provoca um aumento da porosidade, a qual influi na durabilidade do material cimentício.

A reação seguinte é a de formação de calcita secundária por meio da reação entre o hidróxido de cálcio (portlandita) da pasta de cimento endurecida e o carbonato de metal alcalino da Reação 15.49 [44,45]:



A diferença percentual de volume da calcita secundária formada com relação ao volume da portlandita consumida é de $+10,2\%$ (em volume) [45]. Contudo, a Reação 15.50 é um processo de dissolução-precipitação que envolve a difusão de hidroxila, carbonato, íons de cálcio e íons de metais alcalinos. Os íons carbonato liberados da Reação 15.49 reagem com os íons de cálcio dissolvidos na porosidade da matriz cimentícia, provocando a dissolução da portlandita da pasta de cimento endurecida. Porém, a precipitação de calcita secundária não ocorre no local da portlandita reagente dissolvida, mas em espaços vazios a pequenas distâncias. Consequentemente, a calcita secundária não provoca pressão interna no material cimentício. A fissuração devida à formação de produtos expansivos no material cimentício tem sido atribuída à sílica reativa presente na composição dos agregados carbonáticos [43,46].

Pode-se observar que o hidróxido de metal alcalino solúvel que ataca a dolomita (Reação 15.49) é regenerado na Reação 15.50. Portanto, a reação álcali-carbonato (RAC) somente acaba quando toda a dolomita for consumida ou quando os metais alcalinos são estabilizados por sílica reativa, alumina reativa ou outros reagentes estabilizadores presentes no material cimentício.

15.1.6. Ensaios de corrosão

Os ensaios de corrosão nos materiais cimentícios podem ser realizados em meios naturais ou em meios simulados em laboratório. Os meios simulados aquosos são água destilada (ou deionizada) ou soluções aquosas de sais e/ou acidificadas contendo as espécies agressivas desejadas, e os meios gasosos são o ar atmosférico natural ou um meio gasoso artificial com controle de temperatura e umidade relativa. Por exemplo, nos ensaios acelerados de carbonatação os ensaios são realizados em um compartimento ou câmara de carbonatação com controle de temperatura e umidade em atmosfera contendo uma determinada concentração de CO_2 .

Os corpos de prova de cimento puro hidratado, de argamassa ou concreto previamente preparados podem ficar totalmente ou parcialmente imersos em água/solução estagnada, agitada ou circulante, ou serem submetidos a ciclos de imersão em água/solução e emersão ao ar ambiente e/ou a meios gasosos artificiais. Os ensaios somente em meios gasosos podem ser realizados em condições estáticas ou cíclicas onde pode-se controlar/variá-la atmosfera gasosa, a

temperatura e/ou a umidade relativa. Algumas das normas internacionais de ensaios de corrosão mais utilizadas são a ASTM D 4793 (lixiviação pela água), ASTM C 1012 (ataque por sulfato externo), ASTM C 452 e C 1038 (ataque por sulfato interno – misturados na fabricação das amostras), ASTM C 1202 (corrosão por cloreto) e ISO 1920-12 (ensaio de carbonatação acelerada).

Os ensaios de corrosão biogênica podem ser realizados em ambientes naturais, em compartimentos simulando/acelerando situações naturais ou em meios de crescimento dos microrganismos. Os ensaios de laboratório permitem acelerar a corrosão dos materiais cimentícios por meio do controle de condições tais como nutrientes, temperatura, umidade, que favorecem o desenvolvimento dos microrganismos. As referências [29], [21] e [30] mostram exemplos de ensaios de corrosão induzida por microrganismos em campo ou em laboratório com amostras imersas ou emersas, respectivamente.

A avaliação da corrosão normalmente é feita por meio da análise do material atacado, variação de massa, variação dimensional ou profundidade atacada (ou não atacada), ensaios mecânicos e ensaios eletroquímicos no reforço metálico.

Os ensaios eletroquímicos são realizados com o eletrodo de trabalho embutido no material cimentício, deixando somente uma parte exposta (em contato com o material cimentício). As outras partes ficam protegidas por um revestimento polimérico, tal como resina epóxi ou teflon (Figura 15.7). Os ensaios podem ser realizados com três ou dois eletrodos, onde o eletrodo de trabalho é o reforço metálico. Para os ensaios eletroquímicos são montadas células convencionais com eletrodo de trabalho inserido no material cimentício e os eletrodos de referência e auxiliar posicionados no meio condutor, rente à superfície ou proximidades do material cimentício.

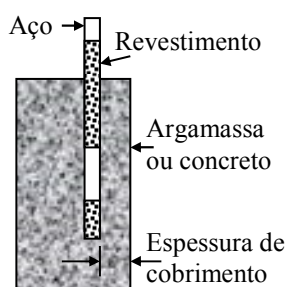


Figura 15.7. Configuração do eletrodo de trabalho usado nos ensaios eletroquímicos.

Dependendo do tipo de caracterização eletroquímica todos os eletrodos são embutidos no material cimentício. Nas células com dois eletrodos, um é o eletrodo de trabalho e o outro serve de eletrodo de referência e auxiliar. Eletrodo de grafite, aços inoxidáveis ou titânio têm sido usados de eletrodo de referência/auxiliar. Nos ensaios com três eletrodos embutidos no material cimentício o eletrodo de referência fica no centro da amostra e os eletrodos de trabalho e auxiliar ficam nas proximidades das bordas de acordo com a espessura desejada de cobrimento de material cimentício. Também é possível fazer o ensaio com o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar embutidos e o eletrodo de referência na parte externa da amostra cimentícia. Em meios

emmersos utiliza-se uma esponja umidecida para fazer o contato elétrico do eletrodo de referência com a superfície da amostra.

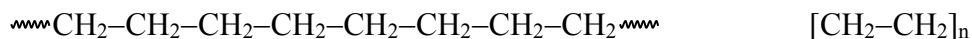
Ensaio eletroquímico também podem ser realizados em uma célula convencional com o eletrodo de trabalho imerso em solução simuladora do extrato aquoso do material cimentício. Neste caso, também pode-se alterar parâmetros físicos e/ou químicos do meio aquoso para estudar ou avaliar o comportamento à corrosão dos materiais de interesse.

A norma ASTM C 876 estabelece critérios de probabilidade de corrosão do aço-carbono embutido no material cimentício em função do potencial de corrosão com relação ao eletrodo de referência de cobre-sulfato de cobre saturado. Se o potencial de corrosão for menor (mais negativo) do que -350 mV a probabilidade de corrosão é maior do que 90%. Se o potencial de corrosão for maior do que -200 mV a probabilidade de corrosão é inferior a 10%. Entre esses dois valores de potencial tem-se uma faixa de incertezas quanto à corrosão do aço-carbono.

As medidas de potencial com o tempo permitem verificar a partir de que momento ocorre a despassivação do material. A despassivação é caracterizada por uma queda no potencial de corrosão do reforço metálico.

15.2. Degradação química de materiais poliméricos

Os polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de unidades químicas iguais, chamadas de *meros* (partes). A palavra polímero vem da palavra grega *polumerês*, do grego antigo, que significa constituído de muitas ou múltiplas partes (*meros*). As unidades estruturais repetitivas (*meros*) são unidas por ligações químicas formando uma cadeia polimérica, chamada de macromolécula que pode ser ramificada ou não. A cadeia polimérica do poli(etileno) (poli(CH₂)) e sua unidade repetitiva são, respectivamente, representas por:



Quando a unidade repetitiva é formada por um único tipo de monômero o polímero é classificado como homopolímero e quando a unidade repetitiva é formada por dois ou mais monômeros diferentes o polímero é classificado como copolímero.

As propriedades de um material polimérico dependem da estabilidade de suas cadeias poliméricas. Os polímeros são, por natureza, materiais orgânicos ou materiais formados por uma matriz orgânica e estão sujeitos a algum tipo de degradação. Chama-se de degradação ou envelhecimento de um material polimérico qualquer alteração irreversível da estrutura e/ou da composição do material causada pela própria instabilidade do polímero, pela interação física e/ou química com o seu meio, por esforços mecânicos, ou pela combinação de uma ou mais dessas causas [47]. Dentre os diferentes tipos de degradação, aquele que ocorre por processo químico pode ser enquadrado como corrosão. Os agentes químicos destrutivos podem ser água, principalmente meios ácidos ou básicos, solventes, determinados sais ou gases dependendo do polímero e do meio. As principais degradações iniciadas por reações químicas em polímeros suscetíveis são a hidrólise, a oxidação (auto-oxidação) e a ozonólise [47-49].

15.2.1. Hidrólise de materiais poliméricos

A hidrólise é uma palavra que vem do grego *hydro* (água) + *lysis* (separação ou decomposição) e significa a quebra (ruptura) da ligação pela água. A hidrólise é uma reação química entre a água e um grupamento químico do polímero resultando na quebra da ligação com adição de hidrogênio catiônico da água em um fragmento e de hidroxila no outro fragmento. A reação de hidrólise pode ser causada por enzimas (*hidrolases*) ou por processo químico abiótico onde é catalisada por ácidos ou bases. Os polímeros suscetíveis de hidrólise são as poliamidas e os polímeros contendo o grupamento "éster" tais como os poliésteres, policarbonatos e celulose [47,48]. A celulose é um polímero natural e sofre quebra da ligação éster pela água em presença de ácidos fortes ou na presença de celulase (enzima que atua especificamente na hidrólise da celulose) [48].

As poliamidas e os polímeros sintéticos contendo o grupamento éster sofrem hidrólise na presença de ácido, base ou alta temperatura [47-49]. A Figura 15.8 apresenta de forma simplificada a reação da água com os grupamentos reativos dos poliésteres e das poliamidas

[47]. A ruptura da cadeia polimérica com a incorporação de hidrogênio catiônico em um fragmento e hidroxila no outro fragmento provoca a degradação do material e de suas propriedades.

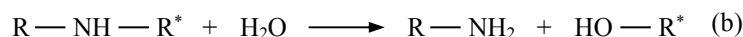
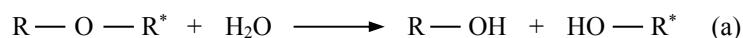


Figura 15.8. Mecanismo simplificado de hidrólise dos poliésteres (a) e das poliamidas (b). Os símbolos R e R* representam radicais orgânicos [47].

O mecanismo de hidrólise consiste na incorporação da água seguida da ruptura da cadeia polimérica e é acelerada em meios ácidos ou básicos. O mecanismo de hidrólise dos poliésteres catalisada por ácido está apresentado de forma simplificada na Figura 15.9 [47]. A figura mostra a reação com o grupamento éster do polímero.

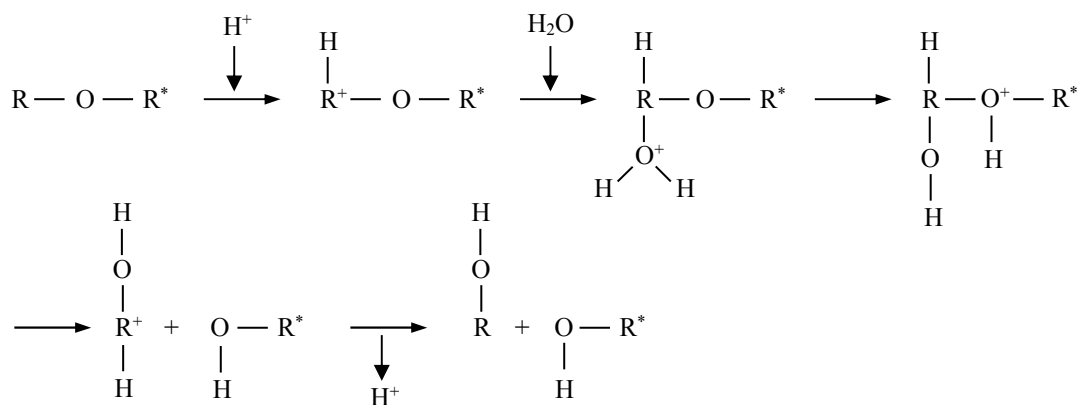


Figura 15.9. Mecanismo simplificado de hidrólise dos poliésteres catalisada por ácido. Figura modificada da referência [47].

15.2.2. Oxidação de materiais poliméricos

Em materiais poliméricos chama-se de oxidação a reação de um polímero com o oxigênio. O processo pode ser dividido em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A oxidação pode ser iniciada por reação química com o polímero (auto-oxidação) ou desencadeada por um fenômeno inicial mecânico ou físico tal como radiação, calor ou vibração sonora.

A auto-oxidação ocorre em polímeros contendo radicais livres e é um processo autocatalítico. Os radicais livres podem ser oriundos de defeitos na cadeia polimérica ou de resíduos ou contaminações geradas no processo de polimerização [48]. Os radicais livres se formam pela quebra (ruptura) da cadeia polimérica nas ligações mais fracas ou instáveis. Nas polimerizações iniciadas por peróxidos, por exemplo, as ligações O-O de reações de terminação do tipo M-O-O-H (M = macromolécula) podem se romper, gerando radicais M-O• e •O-H [48,50]. A ruptura de ligações de hidroperóxidos (M-O-O-H) também pode ser catalisada por íons metálicos provenientes do processo de fabricação ou de catalisadores de polimerização,

formando os radicais $M-O^\bullet$ ou $M-O-O^\bullet$ [48,50].

Os radicais formados pela ruptura de ligações de hidroperóxidos podem extrair hidrogênio de uma cadeia polimérica e iniciar as reações radiculares em cadeia. A ruptura ocorre preferencialmente nas ligações C-H mais fracas da cadeia polimérica. Se uma cadeia polimérica for representada por P-H, a extração de hidrogênio ligado ao carbono dessa cadeia polimérica forma um macroradical alquila (P^\bullet) dando início ao processo de degradação radicalar como mostrado na Figura 15.10a. A extração de hidrogênio pelos radicais $M-O^\bullet$ e $^\bullet O-H$ ou $M-O-O^\bullet$ tem como resultado a formação de $M-O-H$ e $H-O-H$ (H_2O) ou $M-O-O-H$, respectivamente.

O processo de oxidação inicia após a formação de radicais alquila. Esses radicais se formam pela quebra de ligações com o carbono da cadeia polimérica, independentemente do local (cadeia principal ou lateral). Em presença de oxigênio o radical alquila reage com o oxigênio dando início ao processo de oxidação com a formação do primeiro radical peroxila (iniciação). A Figura 15.10 mostra o processo de iniciação da oxidação com um radical alquila de uma poliolefina, formado pela ruptura de ligação com o carbono de um grupamento (R) lateral da cadeia principal (Figura 15.10a) ou com o carbono da cadeia principal (Figura 15.10b) [48].

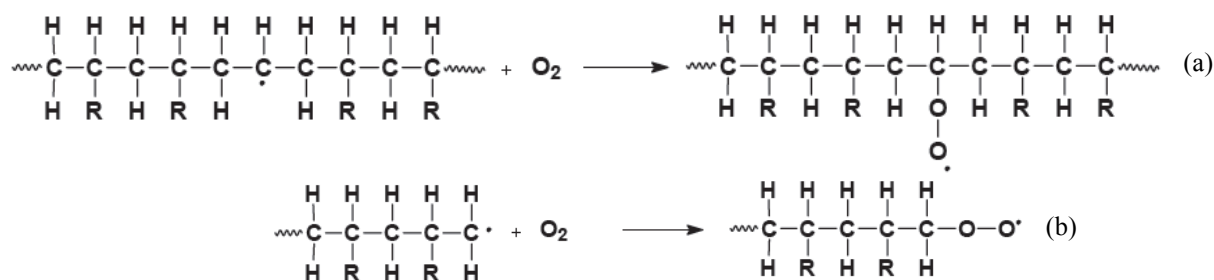


Figura 15.10. Reação de radicais alquila com o oxigênio formando radicais peroxila no meio (a) ou na extremidade (b) da cadeia polimérica da poliolefina, onde $R = H, CH_3$ ou C_6H_5 [48].

Para simplificar a representação das reações os radicais alquila da Figura 15.10 podem ser representados por P^\bullet . A reação simplificada de um radical alquila com o oxigênio pode ser escrita da seguinte forma:



onde $P-O-O^\bullet$ corresponde aos radicais peroxila da Figura 15.10.

A Reação 15.51 caracteriza a etapa de iniciação do processo de oxidação, que é seguido por reações em cadeia (propagação). Os radicais peroxila reagem, em seguida, com o hidrogênio de outra cadeia ou segmento da cadeia polimérica P-H formando um hidroperóxido ($P-O-O-H$) e um novo radical alquila [48,51]:



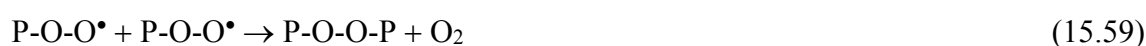
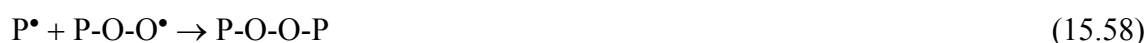
A energia da ligação O-O do hidroperóxido é muito baixa podendo haver a ruptura da ligação à temperatura ambiente formando um radical alcoxila ($P-O\bullet$) e um radical hidroxila ($\bullet O-H$) [48]:



Esses radicais podem reagir com o hidrogênio de outra cadeia polimérica P-H formando um grupo álcool ($P-O-H$) ou água, regenerando a formação de radicais alquila [48]:



A interrupção (terminação) do processo autocatalítico de destruição do polímero somente é possível pela eliminação dos radicais. Durante o ciclo autocatalítico as reações de eliminação dos radicais que podem ocorrer são as seguintes [48,52]:



As reações de oxidação no interior da massa polimérica dependem da presença de contaminações de oxigênio e/ou da absorção de oxigênio do meio externo para o interior do material. A oxidação por oxigênio externo é limitada pela difusão do oxigênio na massa polimérica. Na ausência de oxigênio ou de qualquer outro agente, após a formação de radicais livres, as reações radicalares podem se propagar na massa polimérica ou pode haver a recombinação dos radicais livres (reação de terminação). Os radicais alquila formados pela ruptura da cadeia polimérica principal podem se recombinar recompondo a cadeia ou podem se difundir na massa polimérica propagando as reações radicalares. Quando ocorre a ruptura de um hidrogênio ou de um grupamento lateral de uma cadeia polimérica forma-se um macroradical alquila e um outro radical de baixa massa molar de hidrogênio ou do grupamento lateral fragmentado, respectivamente. Os macroradicais alquila apresentam maior massa molar desfavorecendo sua difusão na massa polimérica e, conseqüentemente, a propagação da reação radicalar. Chama-se de reticulação a neutralização dos radicais livres pela união de duas macromoléculas (recombinação intermolecular). Quando uma macromolécula contém dois radicais livres e eles se recombinam tem-se a ciclização da molécula (recombinação intramolecular). Por outro lado, os radicais de baixa massa molar, formados pela ruptura lateral de hidrogênio ou de grupamentos de cadeias poliméricas, se difundem com maior facilidade na massa polimérica favorecendo as reações de propagação radicalares.

As insaturações (ligações $C=C$) formadas na cadeia principal devido às contaminações

durante o processo de polimerização ou presentes em polímeros derivados do butadieno podem induzir a quebra da ligação C-H adjacente à insaturação. As ligações C=C diminuem a energia da ligação C-H adjacente podendo levar à sua ruptura [53]. A quebra dessa ligação forma radicais livres dando início ao processo de oxidação apresentado nas Reações 15.51 a 15.59 em presença de oxigênio. A Figura 15.11 ilustra a formação de radicais livres pela quebra natural da ligação C-H devido à presença de insaturações na cadeia polimérica (Figura 15.11a), seguida pela reação de oxidação com formação de macroradicais peroxila (Figura 15.11b) [48]. A cadeia polimérica pode ser representada por P-H no estado inicial e por $P^{\bullet} + H^{\bullet}$ após a ruptura da ligação do hidrogênio (Figura 15.11a). A reação do oxigênio com o macroradical alquila (P^{\bullet}) marca a iniciação do processo de oxidação de acordo com a Figura 15.11b (Reação 15.51).

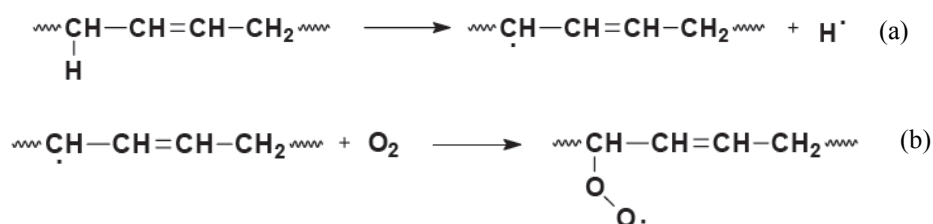
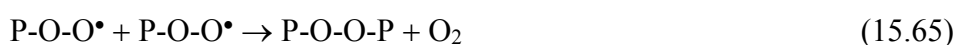
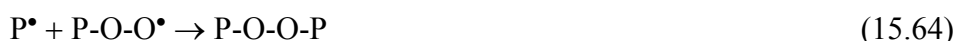
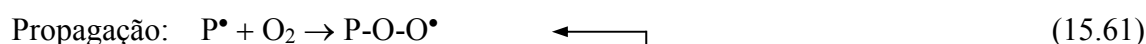


Figura 15.11. Formação de radicais livres em polímeros insaturados (a) e formação de macroradicais peroxila (b) [48].

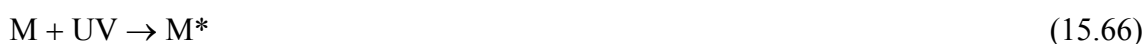
A ruptura de ligações da cadeia polimérica também pode ser causada por forças mecânicas, radiações, vibrações ultrassônicas ou vibrações térmicas (calor). A ruptura de ligações por ação mecânica ou física (radiação, ultrassom, calor) caracteriza o processo de iniciação da oxidação autocatalítica de destruição do polímero (expressão 15.60) em presença de oxigênio. É um processo que se distingue do processo de auto-oxidação onde a iniciação é caracterizada por reação química (Reação 15.51). A ruptura por ação mecânica ou física ocorre preferencialmente nas ligações C-H mais fracas do polímero (P-H). Assim, pode-se considerar um polímero P-H para representar as etapas do processo de oxidação desencadeado por ação mecânica ou física, conforme Equações 15.60 a 15.65 [52]. No processo não está sendo levado em consideração possíveis rupturas das ligações O-O dos hidroperóxidos (P-O-O-H).



A radiação ultravioleta (UV) natural (solar) ou artificial é a radiação mais comum de degradação dos polímeros não estabilizados, principalmente aqueles usados em meios atmosféricos. A radiação ultravioleta é absorvida por grupamentos químicos que sofrem

transições eletrônicas na faixa de comprimentos de onda do ultravioleta. Os grupamentos químicos poliméricos que absorvem luz (radiação) são chamados de cromóforos. Os cromóforos podem ser intrínsecos (fazem parte da cadeia polimérica) ou extrínsecos (formados por contaminações ou defeitos na cadeia polimérica).

A absorção de radiação pela macromolécula (M) do cromóforo faz com que ela fique em um estado eletrônico excitado (M^*) (expressão 15.66). Ela pode liberar o excesso de energia absorvida e voltar para o estado fundamental (inicial) ou dissipar a energia por meio de reação química com uma espécie no estado fundamental (A) formando o produto $M-A$ (Reação 15.67). A espécie A pode ser uma impureza, oxigênio ou aditivo.



No processo representado pela expressão 15.68 ocorre ruptura da ligação localizada no cromóforo e a macromolécula excitada se divide em dois radicais livres (M^\bullet). Quando o cromóforo é extrínseco os radicais livres podem abstrair hidrogênio do polímero iniciando a reação radicalar em cadeia em presença ou não de oxigênio. Quando o cromóforo é intrínseco os radicais livres dão início à reação de oxidação, em presença de oxigênio, ou podem causar a reticulação, dependendo do polímero [48]. Tendo em vista que a intensidade da radiação diminui com a profundidade, a radiação afeta as camadas mais externas dos polímeros onde o contato/absorção de oxigênio da atmosfera é maior. Portanto, a foto-oxidação é maior na superfície e é limitada em profundidade pela absorção de radiação e difusão do oxigênio.

A ruptura de ligações covalentes em materiais poliméricos normalmente é homolítica, exceto em situações muito específicas como é o caso da radiação de alta energia onde a ruptura pode ser heterolítica. Na ruptura homolítica cada átomo da ligação rompida fica com um elétron do par compartilhado, formando dois radicais livres a cada ruptura de ligação. Na ruptura heterolítica o par de elétrons compartilhado na ligação fica com um átomo, formando um ânion em um fragmento e um cátion no átomo da ligação rompida do outro fragmento. Os íons que ficam com elétrons desemparelhados formam íons radicais.

15.2.3. Ozonólise

A degradação química de um polímero pelo ozônio (O_3) é conhecida pelo nome de ozonólise. A ozonólise é um ataque químico espontâneo do ozônio que ocorre nas ligações duplas $C=C$ de um polímero e pode ser significativo mesmo para baixas concentrações de ozônio. Em atmosferas urbanas e industriais poluídas a concentração de ozônio pode ser relativamente elevada por causa da possibilidade de formação de névoa fotoquímica (veja a Reação 11.27).

A ozonólise é um fenômeno que afeta particularmente os elastômeros (borrachas) por causa da presença de ligações $C=C$ (insaturações) em sua estrutura molecular. O mecanismo de

ozonólise universalmente reconhecido foi proposto por Rudolf Criegee em 1975 [54]. A etapa inicial da ozonólise ocorre pela cicloadição 1,3-dipolar do ozônio formando um molozonídeo instável que se decompõe rapidamente por ciclorreversão, formando um composto carbonílico e o óxido de carbonila, também conhecido por *zwitterion* [54]. Pelo menos parte desses produtos podem se recombinar por mecanismo de cicloadição resultando no produto final chamado de ozonídeo.

A ozonólise provoca redução de massa molar e degradação das propriedades do material polimérico. O ozonídeo é um produto frágil (quebradiço) e sua formação resulta na perda de elasticidade e flexibilidade do material polimérico (aumento da rigidez). A decomposição do molozonídeo aliada ao aumento de rigidez do polímero deixam o material suscetível à fissuração na região afetada. A cinética da ozonólise é lenta, mas é acelerada pela presença de tensões que favorecem a formação de fissuras e a penetração de ozônio no material.

15.2.4. Estabilização de polímeros

Chama-se de estabilização toda modificação destinada a minimizar ou retardar a degradação (envelhecimento) de polímeros. A estabilização é feita por meio da adição de compostos químicos que inibem o processo de degradação do polímero, aumentando a sua vida útil em serviço. Esses compostos químicos são chamados de aditivos ou estabilizantes e eles podem agir na prevenção da iniciação ou na inibição da propagação do processo de degradação. As estratégias de estabilização mais comuns são as seguintes [50]:

1. Utilização de agentes complexantes ou de absorvedores de radiação ultravioleta que limitam o processo de iniciação, neutralizando os catalisadores da reação de iniciação ou absorvendo a radiação ultravioleta, respectivamente.
2. Adição de inibidores de radicais livres que permitem limitar o processo de propagação.
3. Utilização de aditivos que permitem decompor os hidroperóxidos em produtos mais estáveis, restringindo a produção de radicais livres.

As Reações 15.69 a 15.71 mostram os mecanismos simplificados de neutralização de radicais livres reativos ou de decomposição de hidroperóxidos por meio de estabilizantes químicos A-H e B-Y [48,50]. São as estratégias mais comuns e servem para ilustrar como funciona o processo de estabilização.



Na primeira situação, os inibidores de radicais livres do tipo A-H neutralizam os radicais alquila (Reação 15.69) e peroxila (Reação 15.70) formando um radical livre A^{\bullet} pouco reativo ou com baixo coeficiente de difusão. Na segunda situação, um aditivo do tipo B-Y reage com o

hidroperóxido formando produtos mais estáveis (Reação 15.71). Nos materiais fabricados por processo de polimerização é comum o uso simultâneo de inibidores e de aditivos químicos para garantir uma maior vida útil do polímero.

Independentemente do processo de estabilização ou de minimização da degradação, o fato é que eles garantem a utilização dos materiais poliméricos em diversas aplicações. Materiais poliméricos são muito usados na proteção contra a corrosão de materiais metálicos e até mesmo de materiais cimentícios por causa da maior inércia química de uma determinada gama de materiais poliméricos em muitos meios naturais ou artificiais. O comportamento químico ou físico-químico dos polímeros de engenharia em meios potencialmente corrosivos para materiais metálicos e cimentícios é bem conhecido facilitando a escolha do material polimérico ou do revestimento mais apropriado em função das condições de serviço. Contudo, além da estabilidade química ou físico-química do revestimento polimérico durante o tempo de serviço do material metálico/cimentício, a eficiência da proteção também depende das características físicas do revestimento polimérico, principalmente de sua porosidade, pois é por meio de defeitos físicos que as espécies deletérias conseguem atravessar o revestimento e atacar o substrato. A formação de produtos de corrosão expansivos na interface substrato/revestimento provoca o desprendimento do revestimento deixando o substrato mais suscetível à corrosão.

Referências

- [1] GASTALDI, D.; BERTOLA, F.; IRICO, S.; PAUL, G.; CANONICO, F. *Cement and Concrete Research*, 139, p. 106261, 2021.
- [2] HANEIN, T.; GLASSER, F.P.; BANNERMAN, M.N. *Cement and Concrete Research*, 132, p. 106043, 2020.
- [3] TURCHIN, V.; YUDINA, L.; SATTAROVA, A. *Procedia Engineering*, 57, p. 1166, 2013.
- [4] ROZIÈRE, E.; LOUKILI, A.; EL HACHEM, R.; GRONDIN, F. *Cement and Concrete Research*, 39, p. 1188, 2009.
- [5] FLOREA, M.V.A.; BROUWERS, H.J.H. *Construction and Building Materials*, 64, p. 421, 2014.
- [6] BROUWERS, H.J.H. *Cement and Concrete Research*, 35, p. 1922, 2005.
- [7] SCHULZ, F.M.; DUFFÓ, G.S.; FARINA, S.B. *Procedia Materials Science*, 1, p. 243, 2012.
- [8] FENG, P.; MIAO, C.; BULLARD, J.W. *Cement & Concrete Composites*, 49, p. 9, 2014.
- [9] BEDDOE, R.E.; DORNER, H.W. *Cement and Concrete Research*, 35, p. 2333, 2005.
- [10] MORANVILLE, M.; KAMALI, S.; GUILLON, E. *Cement and Concrete Research*, 34, p. 1569, 2004.
- [11] O'CONNELL, M.; MCNALLY, C.; RICHARDSON, M.G. *Cement & Concrete Composites*, 32, p. 479, 2010.
- [12] GAO, J.; YU, Z.; SONG, L.; WANG, T.; WEI, S. *Construction and Building Materials*, 39, p. 33, 2013.
- [13] PARANDE, A.K.; RAMSAMY, P.L.; ETHIRAJAN, S.; RAO, C.R.K.; PALANISAMY, N. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Municipal Engineer*, 159, p. 11, 2006.

- [14] MONTICELLI, C.; CRIADO, M.; FAJARDO, S.; BASTIDAS, J.M.; ABBOTTONI, M.; BALBO, A. *Cement and Concrete Research*, 55, p. 49, 2014.
- [15] STEWART, M.G.; WANG, X.; NGUYEN, M.N. *Structural Safety*, 35, p. 29, 2012.
- [16] KÖLIÖ, A.; PAKKALA, T.A.; LAHDENSIVU, J.; KIVISTE, M. *Engineering Structures*, 62-63, p. 42, 2014.
- [17] LI, L.; LIU, Q.; DAO, V.; WU, M. *Journal of CO2 utilization*, 70, p. 102444, 2023.
- [18] ISHIDA, T.; MAEKAWA, K.; SOLTANI, M. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2, p. 213, 2014.
- [19] YUANHUA, L.; DAJIANG, Z.; DEZHI, Z.; YUANGUANG, Y.; TAIHE, S.; KUANHAI, D.; CHENGQIANG, R.; DEPING, Z.; FENG, W. *Corrosion Science*, 74, p. 13, 2013.
- [20] MATSCHEI, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F.P. *Cement and Concrete Research*, 37, p. 551, 2007.
- [21] YOUSEFI, A.; ALLAHVERDI, A.; HEJAZI, P. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 86, p. 317, 2014.
- [22] SHI, C.; WANG, D.; BEHNOOD, A. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 24, p. 1450, 2012.
- [23] BEHFARNIA, K.; FARSHADFAR, O. *Construction and Building Materials*, 38, p. 64, 2013.
- [24] ALEXANDER, M.; BERTRON, A.; De BELIE, N. *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments*, Springer, RILEM State-of-the-Art Report 211-PAE, 2013, p. 78.
- [25] KURDOWSKI, W. *Cement and Concrete Research*, 34, p. 1555, 2004.
- [26] CWALINA, B. *Architecture - Civil Engineering - Environment*, 4, p. 133, 2008.
- [27] SCRIVENER, K.L.; CABIRON, J.-L.; LETOURNEUX, R. *Cement and Concrete Research*, 29, p. 1215, 1999.
- [28] YUAN, H.; DANGLA, P.; CHATELLIER, P.; CHAUSSADENT, T. *Cement and Concrete Research*, 53, p. 267, 2013.
- [29] WELLS, T.; MELCHERS, R.E. *Cement and Concrete Research*, 61-62, p. 1, 2014.
- [30] JIANG, G.; WIGHTMAN, E.; DONOSE, B.C.; YUAN, Z.; BOND, P.L.; KELLER, J. *Water Research*, 49, p. 166, 2014.
- [31] TITTARELLI, F.; CARSANA, M.; BELLEZZE, T. *Corrosion Science*, 70, p. 119, 2013.
- [32] DUARTE, R.G.; CASTELA, A.S.; NEVES, R.; FREIRE, L.; MONTEMOR, M.F. *Electrochimica Acta*, 124, p. 218, 2014.
- [33] BRENNA, A.; BOLZONI, F.; BERETTA, S.; ORMELLESE, M. *Construction and Building Materials*, 48, p. 734, 2013.
- [34] JAMALI, A.; ANGST, U.; ADEY, B.; ELSENER, B. *Construction and Building Materials*, 42, p. 225, 2013.
- [35] BOUTEILLER, V.; CREMONA, C.; BAROGHEL-BOUNY, V.; MALOULA, A. *Cement and Concrete Research*, 42, p. 1456, 2012.
- [36] BERTOLINI, L.; ELSENER, B.; PEDEFERRI, P.; REDAELLI, E.; POLDER, R.B. *Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair*. Weinheim: Wiley-VCH,

- 2ª edição, 2013, *Apud* GASTALDI, M.; BERTOLINI, L. *Cement and Concrete Research*, 56, p. 52, 2014.
- [37] HORNBOSTEL, K.; LARSEN, C.K.; GEIKER, M.R. *Cement & Concrete Composites*, 39, p. 60, 2013.
- [38] WHITING, D.A.; NAGI, M.A. *Electrical Resistivity of Concrete - a Literature Review*, Portland Cement Association, Skokie, Illinois (Estados Unidos da América), PCA R&D Serial Number 2457, 2003.
- [39] ALGHAMDI, S.A.; AHMAD, S. *Cement & Concrete Composites*, 47, p. 64, 2014.
- [40] OELSSNER, W.; BERTHOLD, F.; GUTH, U. *Materials and Corrosion*, 57, p. 455, 2006.
- [41] KRIVENKO, P.; DROCHYTKA, R.; GELEVERA, A.; KAVALEROVA, E. *Cement & Concrete Composites*, 45, p. 157, 2014.
- [42] STARK, J.; WICHT, B. *Dauerhaftigkeit von Beton*, Weimar (Alemanha), 2004, *Apud* KRIVENKO, P.; DROCHYTKA, R.; GELEVERA, A.; KAVALEROVA, E. *Cement and Concrete Composites*, 45, p. 157, 2014.
- [43] BEYENE, M.; SNYDER, A.; LEE, R.J.; BLASZKIEWICZ, M. *Cement and Concrete Research*, 51, p. 85, 2013.
- [44] PRINČIČ, T.; ŠTUKOVNIK, P.; PEJOVNIK, S.; De SCHUTTER, G.; BOSILJKOV, V.B. *Cement and Concrete Research*, 54, p. 151, 2013.
- [45] KATAYAMA, T. *Cement and Concrete Research*, 40, p. 643, 2010.
- [46] FRANCISCO, L.; DARIO, F.; SILVINA, M. *Construction and Building Materials*, 58, p. 171, 2014.
- [47] RICHAUD, E.; VERDU, J. *Vieillissement Chimique des Polymères - Cinétique de Dégradation*, em Propriétés Générales des Plastiques, Techniques de l'Ingénieur, AGASSANT, J.-F.; BINETRUY, C.; KRAWCZAK, P.; LACRAMPE, M.-F.; PINSOLLE, F.; VILLOUTREIX, G. (comitê científico), França, 2011, p. 73.
- [48] De PAOLI, M.-A. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. São Paulo: Artliber, 1ª edição, 2009.
- [49] PICKETT, J.E.; COYLE, D.J. *Polymer Degradation and Stability*, 98, p. 1311, 2013.
- [50] MONIN, G. *Stabilisation Chimique des Électrolytes Polymères pour Pile à Combustible*, Tese de doutorado em Materiais, Universidade de Grenoble, École Doctorale Ingénierie Matériaux Mécanique Énergétique Environnement Procédés Production, Grenoble (França), 2012, p. 37.
- [51] RICHAUD, E.; OKAMBA DIOGO, O.; FAYOLLE, B.; VERDU, J.; GUILMENT, J.; FERNAGUT, F. *Polymer Degradation and Stability*, 98, p. 1929, 2013.
- [52] ITO, M.; NAGAI, K. *Polymer Degradation and Stability*, 93, p. 1723, 2008.
- [53] De PAOLI, M.-A. *European Polymer Journal*, 19, p. 761, 1983.
- [54] CRIEGEE, R. *Angewandte Chemie International Edition*, 14, p. 745, 1975.