

Extensão da vida útil de estruturas de concreto armado expostas a ambientes marinhos através da aplicação de técnicas eletroquímicas

P. Garcés^{1*} , M. A. Climent , J. Carmona , M. J. Sánchez de Rojas 

* Autor de Contato: pedro.garces@ua.es

DOI: <https://doi.org/10.21041/ra.v11i1.518>

Recepção: 21/10/2020 | Aceitação: 03/12/2020 | Publicação: 01/01/2021

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a viabilidade de um tratamento combinado de extração eletroquímica de cloreto (EEC) e proteção catódica (PC) em estruturas de concreto armado usando uma pasta condutora de cimento-grafite como ânodo. Verificou-se que a aplicação prévia de um tratamento de extração eletroquímica de cloretos, acarreta uma maior durabilidade do ânodo. Foi demonstrado que, para estruturas de concreto armado localizadas em ambientes marinhos agressivos, a combinação de tratamentos eletroquímicos, primeiro EEC para reduzir o teor de cloreto e depois PC para manter as condições de passivação, é capaz de fornecer condições de proteção adequadas às armaduras, desde que seja aplicado o valor de densidade de corrente adequado, de acordo com o teor médio de cloretos presente nas estruturas de concreto armado.

Palavras-chave: concreto armado, extração eletroquímica de cloreto, proteção catódica.

Citar como: Garcés, P. Climent, M. A., Carmona, J., Sánchez de Rojas, M. J. (2021), “*Extensão da vida útil de estruturas de concreto armado expostas a ambientes marinhos através da aplicação de técnicas eletroquímicas*”, Revista ALCONPAT, 11 (1), pp. 48 – 60, DOI: <https://doi.org/10.21041/ra.v11i1.518>

¹ Departamento de Ingeniería Civil, Escuela Politécnica Superior, Universidad de Alicante, Alacant/Alicante, España.

Contribuição de cada autor

Neste trabalho os autores P.G. e M.A.C. contribuiu com a ideia original da pesquisa, a direção conjunta do projeto, a direção conjunta das teses de doutorado de J.C. e M.J.S.d.R., discussão dos resultados e redação do trabalho. Os autores J.C. e M.J.S.d.R. contribuiu com a experimentação, coleta de dados e participação na discussão dos resultados

Licença Creative Commons

Este trabalho foi publicado sob os termos de uma Licença Internacional Creative Commons Attribution 4.0 International ([CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)).

Discussões e correções pós-publicação

Qualquer discussão, incluindo a resposta dos autores, será publicada no terceiro número do ano 2021, desde que a informação seja recebida antes do fechamento do segundo número do ano de 2021.

Extension of the useful life of reinforced concrete structures exposed to marine environments through the application of electrochemical techniques

ABSTRACT

In this work, the feasibility of a combined treatment of electrochemical chloride extraction (ECE) and cathodic protection (CP) in reinforced concrete structures using a conductive cement-graphite paste as anode has been studied. It has been proven that the prior application of an electrochemical chloride extraction treatment leads to greater durability of the anode. It has been shown that for reinforced concrete structures located in aggressive marine environments, the combination of electrochemical treatments, first ECE to reduce the chloride content and then CP to maintain passivation conditions, is capable of providing adequate protection conditions for the reinforcement, provided that the appropriate current density value is applied, according to the average content of chlorides present in the reinforced concrete structures.

Keywords: reinforced concrete, electrochemical chloride extraction, cathodic protection.

Alargamiento de la vida útil de estructuras de hormigón armado expuestas a ambientes marinos mediante la aplicación de técnicas electroquímicas

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado la viabilidad de un tratamiento combinado de extracción electroquímica de cloruros (EEC) y protección catódica (PC) en estructuras de hormigón armado utilizando como ánodo una pasta conductora de cemento-grafito. Se ha comprobado que la aplicación previa de un tratamiento de extracción electroquímica de cloruros conlleva una mayor durabilidad del ánodo. Se ha demostrado que, para estructuras de hormigón armado situadas en ambientes marinos agresivos, la combinación de tratamientos electroquímicos, primero EEC para reducir el contenido de cloruros y a continuación PC para mantener las condiciones de pasivación, es capaz de proveer condiciones adecuadas de protección a la armadura, siempre que se aplique el valor de densidad de corriente adecuado, de acuerdo con el contenido medio de cloruros presente en las estructuras de hormigón armado.

Palabras clave: hormigón armado, extracción electroquímica de cloruros, protección catódica.

Informações legais

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

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

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

A reprodução total ou parcial do conteúdo e das imagens da publicação é realizada de acordo com o código COPE e a licença CC BY 4.0 da Revista ALCONPAT.

1. INTRODUÇÃO

Um dos principais problemas que podem afetar o concreto armado é a corrosão da armadura. Para reabilitar uma estrutura de concreto armado (ECA) que sofreu corrosão de armadura, é necessário reparar os danos causados. Os reparos tradicionais, tipo localizado, consistem basicamente na remoção de concreto danificado possivelmente contaminado por cloretos, limpeza adequada da armadura e às vezes substituição, e posterior substituição do concreto removido.

Algumas técnicas eletroquímicas têm sido usadas com sucesso para a proteção e correção da corrosão da armadura nas ECA. Todas essas técnicas baseiam-se na diminuição do potencial elétrico do aço (Page, 1992; Mietz, 1998; Andrade, et al, 1998; Tritthart, 1998; Pedferri e Bertolini, 2000; Bertolini, 2004; Polder, 2005). Esse efeito pode ser obtido por conexão a um metal menos nobre, como na técnica por proteção catódica (PC) por ânodo de sacrifício, ou por conexão ao polo negativo de uma fonte de alimentação, como na aplicação do PC por corrente impressa (Page, 1997; Pedferri, 1996; Polder, 1998; Bertolini, et al, 1998; Glass e Chadwick, 1994).

O principal objetivo do PC é parar a corrosão do aço da armadura, quando esta já começou. Existe uma variante do PC chamada prevenção catódica (PreC), segundo Pedferri et al. (Pedferri, 1996; Polder, 1998; Bertolini, et al, 1998; Glass e Chadwick, 1994). O objetivo do PreC é evitar o aparecimento de corrosão de aço em novas estruturas. Por outro lado, existem técnicas eletroquímicas destinadas a alterar as condições predominantes de corrosão das estruturas, diminuindo o teor de cloreto, como a técnica de extração eletroquímica do cloreto (EEC). Isso não requer a substituição do concreto contaminado e, uma vez extraída uma quantidade suficiente de cloretos, a vida útil da estrutura é aumentada (Slater, et al, 1976; Vennesland, et al, 1986; Hansson e Hansson, 1993; Elsener, et al, 1993).

Um aspecto importante em relação à aplicação desta técnica é o efeito do arranjo de vergalhões sobre a eficiência da EEC. Sánchez de Rojas et al, concluem que a eficiência na extração depende do arranjo das armaduras. Mas sempre pode-se extrair cloretos entre duas camadas de armadura de aço (Garcés, et al, 2006; Sánchez de Rojas, et al, 2006). Por outro lado, diferentes soluções para ânodo externo foram testadas, como o uso de uma malha rígida de Ti-RuO₂ e um feltro de grafite, ambos envoltos com polipropileno em um sistema do tipo sanduíche. Concluiu-se que se for tomado cuidado suficiente para evitar o contato defeituoso entre a camada de feltro ou a malha Ti-RuO₂ e a superfície do elemento de construção, a eficiência obtida deve ser semelhante (Climent, et al, 2006).

Por fim, também em relação ao ânodo externo, o avanço mais importante dos últimos anos tem focado no estudo da viabilidade do uso de uma pasta de cimento condutor (PCC), baseada em misturas de cimento com diferentes materiais carbonosos, como revestimento anódico da superfície do concreto para aplicações eletroquímicas na ECA (Perez, et al, 2010; Carmona, et al, 2015a; Cannon, et al, 2013; Del Moral, et al, 2013; Carmona, et al, 2015b; Climent, et al, 2016; Carmona, et al, 2017; Climent, et al, 2019). É comprovado que a eficiência desses ânodos, em relação à extração de Cl⁻, foram semelhantes às obtidas com um ânodo tradicionalmente utilizado na EEC, como a malha de Ti-RuO₂ (Pérez, et al, 2010). A pasta de cimento condutor é mais versátil como um ânodo, pois permite maior facilidade de aplicação em diferentes tipos de superfície e também oferece a possibilidade de reutilização.

Uma das possibilidades mais atrativas oferecidas por essas camadas condutoras anódicas é a possibilidade de aplicação combinada sucessiva de EEC e PC, sem alterar o ânodo (Carmona, et al, 2015a; Climent, et al, 2019). Essa combinação de tratamentos pode ser desejável no caso de estruturas altamente contaminadas com íons Cl⁻, e cujo nível de contaminação ambiental por cloretos deverá permanecer alto no futuro, por exemplo, no caso da ECA exposta a ambientes marinhos severos. Nesses casos, pode-se considerar necessário primeiro reduzir o teor de Cl⁻ por aplicação da EEC, e depois manter o aço protegido por um tratamento permanente de PC, sem a

necessidade de aplicar uma densidade de corrente muito alta durante a aplicação do PC, e, portanto, reduzir o risco de mal funcionamento do ânodo devido à acidificação produzida na superfície. As condições operacionais das técnicas eletroquímicas mencionadas acima diferem em cada caso (Carmona, et al, 2015a; Cannon, et al, 2013; Del Moral, et al, 2013; Carmona, et al, 2015b; Climent, et al, 2016; Carmona, et al, 2017; Climent, et al, 2019). A densidade de corrente típica nas aplicações técnicas EEC está na faixa de 1-5 A/m², enquanto a densidade de carga elétrica passada é tipicamente entre 1x10⁶ e 5x10⁶ C/m². Do ponto de vista eletroquímico, a densidade atual deve ser definida referindo-se à superfície do eletrodo, ou seja, a superfície do cátodo, o aço da armadura. No entanto, no campo das aplicações de engenharia às vezes é difícil saber exatamente a área de reforço do aço. Consequentemente, a densidade atual é frequentemente referida à superfície de concreto exposta, que, no caso de sistemas de camadas anódicas, corresponde à área do ânodo. Além disso, a técnica de proteção catódica do PC normalmente aplica valores de densidade atual entre 5 e 20 mA/m², enquanto o PreC precisa de apenas 1-3 mA/m². No entanto, no caso do PC, a densidade atual necessária para alcançar uma proteção de aço eficaz é ainda maior quanto maior o teor de Cl⁻ no concreto. Abaixo está o programa experimental e os principais resultados obtidos na aplicação combinada e sucessiva de CEE e PC, sem alterar o ânodo, consistindo em uma pasta de cimento condutora. Essa combinação de tratamentos pode ser desejável no caso de estruturas altamente contaminadas com íons Cl⁻, e cujo nível de contaminação ambiental por cloretos deverá permanecer alto no futuro, por exemplo, no caso da EHA exposta a ambientes marinhos severos.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Metodologia

Os corpos de prova (amostras) destinadas aos ensaios de PC ou EEC+PC foram preparadas com concreto para o qual os íons Cl⁻ foram adicionados na água de amassamento. A Tabela 1 mostra a nomenclatura dos corpos de prova (CPs) para a aplicação de técnicas eletroquímicas. Todos os corpos de prova foram submetidos ao mesmo regime de contaminação de Cl⁻ durante as 24 semanas dos tratamentos de PC: 65 ml de spray semanal de uma solução de NaCl 0,5 M na superfície do concreto ou na superfície da camada anódica, a fim de simular contaminação contínua de cloreto devido, por exemplo, à exposição da ECA a um ambiente marinho muito agressivo como mencionado anteriormente.

Tabela 1. Nomenclatura das amostras para a aplicação de técnicas eletroquímicas

Corpo de prova	Nº. Corpo de prova	Quantidade inicial de Cl ⁻ (% referida à massa de cimento)	Tratamento eletroquímico aplicado
P	1	0%	-
R	1	2%	-
ER	1	2%	EEC
A	1	2%	PC
EA	1	2%	EEC + PC

2.2. Corpos de prova de concreto armado

Os corpos de provas foram elementos prismáticos de concreto armado, com dimensões de 18x18x8 cm³, que foram armados com uma grade de 16x16 cm² composta por 6 barras de aço (5 mm de diâmetro) soldadas simetricamente formando quadrados de 5 cm de diâmetro.

Esta grade foi localizada a 2 cm da face superior onde está localizado o ânodo de cimento-grafite. O sistema utilizado para conectar a armadura (cátodo) ao polo negativo da fonte de alimentação foi através de conectores de cobre isolados plásticos, parafusados à armadura, ver figura 1.

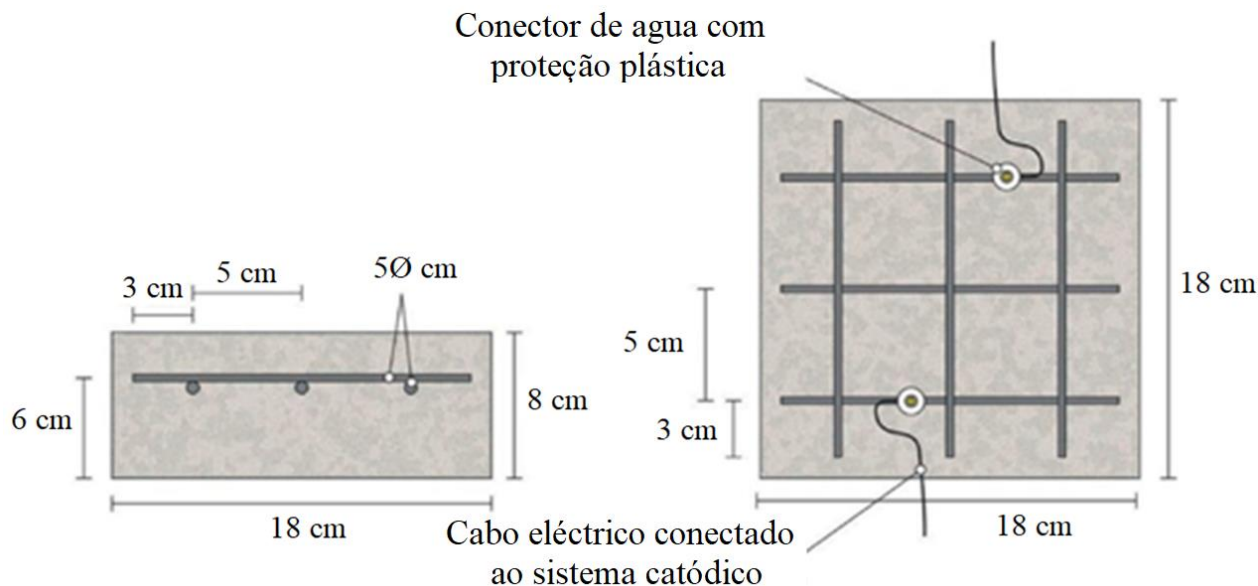


Figura 1. Esquema de armadura dos corpos de prova e da conexão do sistema catódico (armadura de aço). Adaptado de (Carmona, et al, 2015a).

A dosagem de concreto foi a apresentada na Tabela 2. Uma mistura foi preparada com 2% de Cl⁻ (adicionado à água de amassamento de NaCl) relacionada à massa de cimento para CPs usados em aplicações de PC ou nos tratamentos combinados de (EEC+PC), ver Tabela 2. Uma vez removidos os moldes, as amostras foram curadas em um ambiente com UR de 95-98% durante 28 dias. As características resistentes do concreto endurecido foram as seguintes: Resistência à compressão 37,8 N/mm² (AENOR, 2009), porosidade 11,1% (UNE, 2014) e densidade 2,38 T/m³ (UNE EN, 2009).

Tabela 2. Dosagem do concreto para a preparação dos CPs de ensaio

Material	Dosagem
Cimento Portland CEM I 42,5 R	250 kg/m ³
Relação água/cimento	0,65
Calcário granular (tamanho máximo 12 mm)	1890 kg/m ³
Superplastificante	2,50 kg/m ³
NaCl	3,3% (2% Cl ⁻ referido à massa de cimento)

2.3 Detalhes experimentais dos ensaios eletroquímicos

Todos os ensaios eletroquímicos foram desenvolvidos utilizando-se como ânodo uma pasta de cimento condutora, obtida ao dosar uma pasta de cimento-grafite misturando ambos os componentes a 50%-50% em massa. A relação água/sólido da pasta foi de 0,8. A resistividade da pasta de cimento-grafite foi medida pelo método de 4 pontas, produzindo um valor de 1,5 Ω m (Galao, et al, 2014). Em seguida, foram feitas duas ranhuras ao longo do revestimento anódico, sem atingir a superfície do concreto, para receber em cada uma delas uma barra de grafite de 2 mm de diâmetro para conectá-las ao polo positivo da fonte elétrica. Estas barras foram revestidas com pasta de cimento-grafite para evitar qualquer contato entre elas e o concreto.

A medição do potencial de corrosão (E_{corr}) e de todos os potenciais de eletrodos foi realizada utilizando-se eletrodos de referência Ag/AgCl. Estes eletrodos foram alojados em orifícios perfurados na superfície exposta da amostra de concreto (que suporta o ânodo de cimento-grafite) até próximo ao vergalhão. Para isso, os orifícios foram perfurados com um tubo plástico e preenchidos com uma solução aquosa de KOH 0,2 M, a fim de simular as condições físico-químicas da solução intersticiais do concreto.

Dois dos CPs foram utilizados para determinar a eficiência do processo de EEC. Testemunhos foram extraídos, e seus perfis de teor de cloreto foram determinados, em um caso antes e em outro após a aplicação da EEC. As eficiências obtidas na aplicação da EEC foram calculadas como percentuais de redução do teor inicial de cloreto. A obtenção do perfil de teor de cloreto antes e depois dos ensaios da EEC permite calcular a eficiência local e total. Os perfis Cl^- foram obtidos essencialmente seguindo os procedimentos recomendados pela RILEM (Vennesland, et al, 2013). Foram removidos testemunhos cilíndricos de 95 mm de diâmetro e 20 mm de altura (até a profundidade da malha da armadura).

Amostras de poeira foram obtidas desses testemunhos em diferentes profundidades (a cada 2 mm) da superfície. Desta forma, 10 amostras de pó de concreto foram obtidas de cada testemunho, permitindo descrever em detalhes o perfil de teor de Cl^- . As análises químicas do teor de cloreto foram realizadas por avaliação potenciométrica (Climent, et al, 1999; Climent, et al, 2004). Todos os valores de teor de cloreto foram expressos neste trabalho como % de Cl^- em relação à massa de cimento.

A técnica EEC foi aplicada galvanicamente com uma densidade atual de 2 A/m² e uma pequena densidade de carga, apenas 1,5 MC/m² em relação à superfície de concreto (2,6 MC/m² em relação à superfície de aço). O eletrólito externo em contato com o ânodo era água potável.

A técnica de PC foi aplicada galvanostaticamente com densidades atuais de 15 mA/m² (em relação à superfície do concreto que é a mesma do ânodo) em dois CPs, um deles previamente tratado com EEC e outro sem tratamento prévio. O valor de densidade atual em relação à superfície das barras de aço foi de 25,5 mA/m² para tratamento de PC. As técnicas de EEC e PC foram aplicadas em condições laboratoriais (20°C e UR 60%). Os dados de potenciais foram registrados usando um sistema de aquisição de dados. A aplicação para PC consistia em 2 fases:

- Fase 1: primeiras 24 semanas. O tratamento de PC mencionado anteriormente foi aplicado continuamente durante as primeiras 13 semanas. Em seguida, a corrente elétrica foi interrompida por 4 semanas e, em seguida, os tratamentos foram retomados até o final. A contaminação por cloreto (pulverização semanal de 65 ml de solução de NaCl 0,5 M na superfície do concreto) foi aplicada continuamente, mesmo durante as semanas em que a corrente foi cortada.

Ao aplicar a técnica de PC, alguns parâmetros eletroquímicos foram medidos. Durante os períodos de passagem de corrente, a tensão de alimentação de cada amostra, ΔE_{feed} , foi obtida como a diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo, e os potenciais individuais anódico e catódico, E_a e E_c respectivamente, foram medidos com base no eletrodo de referência Ag/AgCl. Por fim, para avaliar a eficiência do CP como condições reais de manutenção das condições de proteção do aço, foi utilizado o critério “queda de 100mV”, conforme especificado na ISO 1296:2012 (ISO, 2012). Esse critério tem sido amplamente utilizado para esse fim por diferentes pesquisadores (Glass, et al, 2001; Liu e Shi, 2012; Dugarte, et al, 2015; Christodoulou, et al, 2010). O método consiste em obter a queda de potencial (ΔE_{decay}), que é a diferença entre E_c^{4h} (O valor de E_c 4 horas após o corte de energia), e o potencial catódico 1s após o corte da corrente de E_c^{10} (normalmente denominado "Instant-off"). O valor mínimo dessa queda deve ser de 100 mV para proteção adequada do aço contra corrosão.

Terminado o processo de aplicação das técnicas eletroquímicas, foram extraídos testemunhos de todos os corpos de prova ensaiados e obtidos seus respectivos perfis de teor de cloreto. Isso foi feito para avaliar o efeito líquido dos tratamentos eletroquímicos na quantidade de íons Cl^- capturados pelos corpos de prova de concreto armado durante a exposição contínua a um ambiente muito agressivo.

- Fase 2. Ao final da fase 1 foi observado que todos os corpos de prova perderam as condições de proteção do aço, evidenciadas por valores de ΔE_{decay} inferiores a 100mV. Decidiu-se então iniciar esta segunda fase com o objetivo de recuperar as condições de proteção do aço ajustando a densidade de corrente dos tratamentos de PC. O procedimento consistia em aumentar progressivamente a densidade de corrente por 4 semanas, iniciando no valor de 20 mA/m², até que as condições de proteção fossem novamente alcançadas ($\Delta E_{\text{decay}} \geq 100$ mV).

3. RESULTADOS E APLICAÇÃO

3.1 Aplicação da EEC

Dois corpos de prova de concreto armado foram submetidos à aplicação da técnica EEC antes de iniciar a primeira fase de aplicação dos tratamentos PC. Uma vez finalizado o processo de EEC com os parâmetros estabelecidos, foram obtidos os perfis de teor de Cl^- , correspondentes aos estados antes e depois do tratamento de EEC. Os testemunhos extraídos foram localizados na zona central da superfície do corpo de prova. Devido ao seu desenho e localização do ânodo e cátodo, o campo elétrico aplicado é homogêneo em toda a superfície. As eficiências locais, entendidas como porcentagens de Cl^- extraído, estão representadas na Figura 2.

A média de Cl^- extraído foi de 51% do teor inicial, ou seja, o teor residual de Cl^- no concreto após a EEC foi de aproximadamente 1% com base na massa de cimento. Isso indica um bom comportamento do processo EEC aplicado a um concreto de cimento Portland usando como ânodo uma camada de pasta de cimento condutora pela adição de PCC de grafite, para uma densidade de carga aplicada relativamente baixa, 1,5x10⁶ C/m² em relação à superfície de concreto. Este resultado pode ser comparado com a eficiência de 41% obtida para um elemento de concreto armado muito semelhante, com o mesmo teor inicial de Cl^- , submetido a um tratamento EEC, utilizando uma malha de Ti-RuO₂ como ânodo, e passando por uma densidade de carga total de 1x10⁶ C/m² (Pérez, et al, 2010).

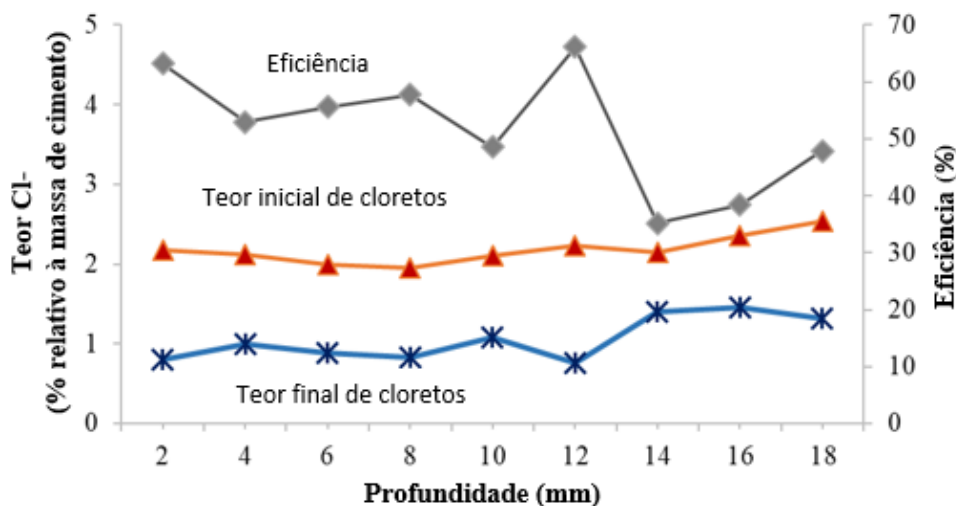


Figura 2. Perfis de teor Cl^- (eixo Y1), correspondendo aos estados antes e depois do tratamento EEC. Em Y2, as eficiências locais são representadas. Adaptado de (Carmona, et al., 2015a).

3.2 Primeira fase dos tratamentos eletroquímicos.

Esta seção descreve os resultados dos ensaios realizados para investigar o comportamento dos ânodos PCC durante os tratamentos eletroquímicos de proteção em ECA afetados pela corrosão da armadura devido à contaminação grave com Cl^- , sendo estes PC, e o tratamento combinado de EEC + PC.

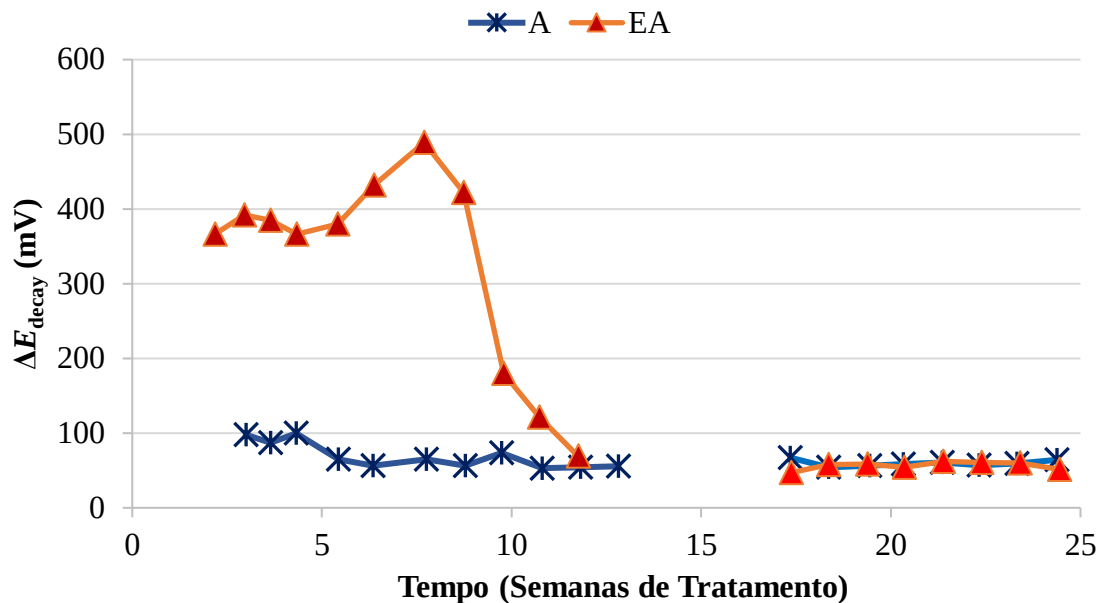


Figura 3. Evolução do ΔE_{decay} durante o tratamento da CP. A: PC; EA: EEC + PC. Todos eles foram submetidos a um processo de contaminação por Cl^- por 24 semanas. Os tratamentos eletroquímicos foram interrompidos da semana 13 a 17 Adaptado de (Carmona, et al., 2015a).

Para verificar a eficácia dos tratamentos de PC e da aplicação combinada de EEC + PC na proteção contra corrosão das armaduras, foi utilizado o critério de "queda de 100 mV" (ISO, 2012), conforme estabelecido na seção 2.4. A Figura 3 mostra a evolução dos valores de ΔE_{decay} para os valores dos corpos de prova referidos na Tabela 1, durante as 24 semanas de experimento. Os valores de ΔE_{decay} do corpo de prova A, tratado apenas com PC, praticamente nunca atingiram o limite de 100 mV.

Parece que a aplicação de uma densidade de corrente de 15 mA/m² não foi suficiente para fornecer proteção ao aço nestas condições muito agressivas: teor de Cl^- inicial de 2% mais contaminação contínua com sal (pulverização semanal da superfície do Camada anódica PCC). Com relação ao corpo de prova EA (EEC + PC), as condições de proteção do aço foram mantidas por 11 semanas devido à corrente aplicada, apesar da contaminação externa com Cl^- . A aplicação de PC com densidade de corrente de 15 mA/m², em relação à superfície do concreto, foi capaz de manter as condições de proteção do aço, desde que o teor inicial de Cl^- do corpo de prova fosse de até 1%. Portanto, caso o teor inicial de Cl^- da amostra fosse em torno de 2%, uma densidade de corrente maior seria necessária para atingir as condições de proteção (Pedferri, 1996). Essas observações corroboram a hipótese principal da presente investigação, ou seja, em casos de ECA com alta contaminação de Cl^- submetidos por sua vez a um ambiente agressivo de cloretos como em certos ambientes marinhos, seria vantajoso aplicar um tratamento inicial de CEE sucessivamente a reduzir o teor de Cl^- e, em seguida, manter as condições de proteção do aço estendendo um tratamento contínuo do PC, sem a necessidade de usar uma densidade de corrente muito alta, o que pode eventualmente afetar o bom comportamento do sistema anódico (Carmona, et al, 2015a). Esses tratamentos combinados, EEC + PC, seriam mais convenientemente implementados com o uso

como ânodos de revestimentos condutores de PCC, uma vez que o mesmo ânodo pode servir para o tratamento inicial de EEC e para o tratamento subsequente de PC.

Tabela 3. Teor final médio de cloretos (expressados em % de Cl^- relativos à massa de cimento) ao final das 24 semanas de exposição à uma carga severa de Cl^-

CP	Teor inicial de Cl^- (% referido à massa de cimento)	Tratamento eletroquímico prévio às 24 semanas de primeira fase	Tratamento eletroquímico durante as 24 semanas da primeira fase	Teor final médio (*) (% referido à massa de cimento)
P	0%	-	-	4,93%
R	2%	-	-	6,08%
ER	2%	ECE	-	4,26%
A	2%	-	PC	5,39%
EA	2%	ECE	PC	3,41%

(*) O teor final de Cl^- foi calculado como o valor médio dos encontrados no perfil de teor de Cl^- na capa de cobrimento de concreto (20 mm de espessura).

No final da fase 1, todos os corpos de prova de concreto armado atingiram um grau muito alto de contaminação com Cl^- , como pode ser visto na Tabela 3. No entanto, algumas comparações podem ser feitas para os diferentes casos. Por exemplo, que as amostras tratadas com EEC + PC (EA) durante a fase 1, experimentaram menos entrada de Cl^- do que a amostra de referência ER, que após a aplicação de EEC foi mantida sem qualquer tratamento durante a fase 1. Isso representa uma evidência adicional do “efeito de barreira de penetração de cloreto”, mencionado por Pedferri (Pedferri, 1996), como um dos efeitos secundários benéficos, uma vez que a polaridade do campo elétrico induz um efeito repelente de íons negativos, e portanto, reduz os cloretos capturados pelo concreto em um ambiente agressivo de cloretos, como o ambiente marinho.

3.3 Segunda fase de tratamentos eletroquímicos

Dado que após 24 semanas da fase 1, incluindo o período de interrupção da corrente entre as semanas 13 e 17, as armaduras em todos os corpos de prova de concreto perderam completamente suas condições de proteção, sendo demonstrado que o PC de 15 mA/m^2 não foi capaz de restaurar as condições de proteção, Figura 3, então iniciou-se a fase 2. A contaminação externa por Cl^- parou de ser aplicada porque todos os tubos de ensaio atingiram um teor muito alto de Cl^- , consulte a Tabela 3. Sob essas condições, o PC foi aplicado com valores de densidade de corrente mais altos. A dúvida era se seria possível recuperar as condições de proteção do aço aumentando a densidade de corrente para um valor adequado. No início desta segunda fase, a densidade de corrente foi estabelecida em 20 mA/m^2 . Após 4 semanas de aplicação de PC, o valor limite de 100 mV de ΔE_{decay} não foi atingido, ou seja, as condições de proteção não foram obtidas, Figura 4. O objetivo não foi atingido em uma segunda tentativa a 25 mA/m^2 (Os dados não são mostrados na Figura 4). Finalmente, uma terceira etapa de 40 mA/m^2 foi realizada. Neste caso, após 4 semanas, a regra ΔE_{decay} 100 mV foi alcançada para as amostras EA, A e B.

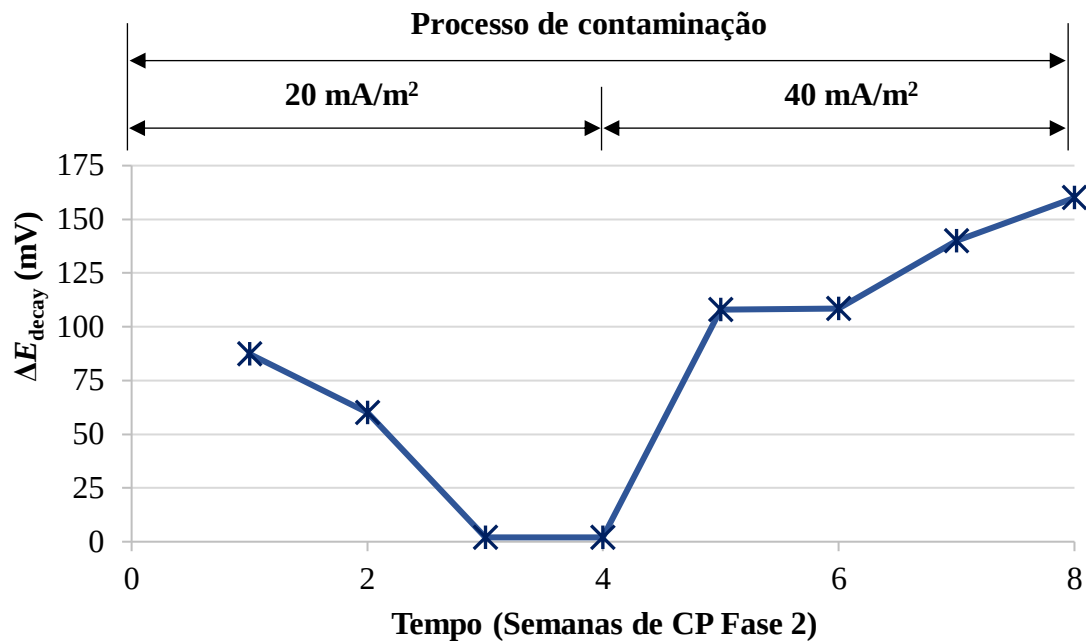


Figura 4. Evolução de ΔE_{decay} para a amostra EA (EEE + PC) durante a fase 2. Primeira etapa de 4 semanas onde foram aplicados 20 mA/cm², e segunda etapa onde foram aplicados 40 mA/cm².

Além disso, as condições de proteção foram verificadas com medidas das diferenças nos valores do potencial de despolarização 7 dias após o corte de energia (ISO, 2012), mais restritivas, onde valores superiores a 150 mV de ΔE_{decay} devem ser alcançados após destes 7 dias; registrando um valor de 209 mV para EA.

4. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho sugerem que é possível utilizar uma pasta condutora de cimento-grafite, recobrindo a superfície do elemento de concreto armado, como ânodo na aplicação de sucessivos tratamentos de técnicas eletroquímicas.

Foi demonstrado que, para estruturas de concreto armado localizadas em ambientes marinhos agressivos, a combinação de tratamentos eletroquímicos, primeiro EEC para reduzir o teor de cloretos e depois PC para manter as condições de passivação, é capaz de fornecer condições de proteção adequadas para a blindagem, desde que seja aplicado o valor de densidade de corrente adequado, de acordo com o teor médio de cloretos presente no ECA.

5. AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi financiada pelo Ministério da Ciência e Inovação (código de subsídio MAT2009-10866) e pela Generalitat Valenciana (código de subsídio PROMETEO / 2013/035). Agradecemos também o financiamento recebido da Agência Estatal de Pesquisa Espanhola (código de concessão BIA2016-80982-R) e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (código de concessão BIA2016-80982-R).

6. REFERÊNCIAS

- Andrade, C., Castellote, M., Alonso, C. (1998), *An overview of electrochemical realkalisation and chloride extraction*, in: D.W.S. Ho, I. Godson, F. Collins (Eds.), *Rehabilitation of Structures*, Proceedings of 2nd International RILEM/CSIRO/ACRA Conference, Melbourne, Australia, 21–23, September 1998, RILEM, Melbourne, Australia, pp. 1–12
- Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR) (2009), *(Ensayos de Hormigón Endurecido. Parte 3: Determinación de la Resistencia a Compresión de Probetas (Testing Hardened Concrete – Part 3: Compressive Strength of Test Specimens)*, Madrid, Spain.
- Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR) (2014), *UNE 83980:2014 Durabilidad del Hormigón. Métodos de Ensayo. Determinación de la Absorción de Agua, la Densidad y la Porosidad Accesible al Agua del Hormigón (Concrete Durability. Test Methods. Determination of the Water Absorption, Density and Accessible Porosity for Water in Concrete)*, Madrid, Spain, (in Spanish).
- Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR) (2009), *UNE EN 12390-7:2009 Ensayos de Hormigón Endurecido. Parte 7: Densidad del Hormigón Endurecido (Testing Hardened Concrete – Part 7: Density of Hardened Concrete)*, Madrid, Spain.
- Bertolini, L., Elsener, B., Pedferri, P., Polder, R. B. (2004), *Electrochemical techniques*, in: *Corrosion of Steel in Concrete*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, pp. 345–374.
- Bertolini, L., Bolzoni, F., Pedferri, P., Lazzari, L., Pastore, T. (1998), *Cathodic protection and cathodic prevention in concrete principles and applications*, *Journal of Applied Electrochemistry*. 28, 1321–1331. <https://doi.org/10.1023/A:1003404428827>
- Carmona, J., Garcés, P., Climent, M. A. (2015a), *Efficiency of a conductive cement-based anodic system for the application of cathodic protection, cathodic prevention and electrochemical chloride extraction to control corrosion in reinforced concrete structures*, *Corrosion Science*, 96, 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.04.012>
- Carmona, J., Climent, M. A., Antón, C., De Vera, G., Garcés, P. (2015b), *Shape effect of electrochemical chloride extraction in structural reinforced concrete elements using a new cement-based anodic system*, *Materials*, 8 (6), 2901–2917. <https://doi.org/10.3390/ma8062901>
- Carmona, J., Climent, M. A., Garcés, P. (2017), *Influence of different ways of chloride contamination on the efficiency of cathodic protection applied on structural reinforced concrete elements*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 793, 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.08.029>
- Cañón, A., Garcés, P., Climent, M. A., Carmona, J., Zornoza, E. (2013), *Feasibility of electrochemical chloride extraction from structural reinforced concrete using a sprayed conductive graphite powder–cement as anode*, *Corrosion Science*. 77, 128–134. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.035>
- Christodoulou, C., Glass, G. K., Webb, J., Austin, S., Goodier, C. (2010), *Assessing the long term benefits of impressed current cathodic protection*, *Corrosion Science*. 52, 2671–2679. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.04.018>
- Climent, M. A., Viqueira, E., De Vera, G., López, M. M. (1999), *Analysis of acid-soluble chloride in cement, mortar and concrete by potentiometric titration without filtration steps*, *Cement and Concrete Research*. 29 (6), 893–898. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00063-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00063-0)
- Climent, M. A., De Vera, G., Viqueira, E., López, M.M. (2004), *Generalization of the possibility of eliminating the filtration step in the determination of acid-soluble chloride content in cement and concrete by potentiometric titration*, *Cement and Concrete Research*. 34 (12), 2291–2300. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.012>

- Climent, M. A., Sánchez de Rojas, M^a. J., De Vera, G., Garcés, P. (2006), *Effect of type of anodic arrangements on the efficiency of electrochemical chloride removal from concrete*. ACI Materials Journal 103, 243-250.
- Climent, M. A., Carmona, J., Garcés, P. (2016), *Graphite–cement paste: a new coating of reinforced concrete structural elements for the application of electrochemical anti-corrosion treatments*, Coatings, 6 (3), 32. <https://doi.org/10.3390/coatings6030032>
- Climent, M. A., Carmona, J., Garcés, P. (2019), *Application of combined electrochemical treatments to reinforced concrete: Electrochemical chloride extraction plus cathodic protection*, Hormigón y Acero, 69 (1), 43–51. <https://doi.org/10.1016/j.hya.2018.05.003>
- Del Moral, B., Galao, O., Antón, C., Climent, M. A., Garcés, P. (2013), *Usability of cement paste containing carbon nanofibres as an anode in electrochemical chloride extraction from concrete*, Materiales de Construcción, 63(309), 39–48. <https://doi.org/10.3989/mc.2012.031>
- Dugarte, M., Sagüés, A. A., Williams, K. (2015), *Cathodic prevention for reinforcing steel in cracked concrete of chloride contaminated structures*, in: Proceedings of CORROSION 2015 Conference, NACE-2015-6102, Houston, TX, USA, 15–19 March 2015, NACE International, Houston, TX, USA, p. 11.
- Elsener, B., Molina, M., Böhni, H. (1993), *The electrochemical removal of chlorides from reinforced concrete*, Corrosion Science. 35 (5-8), 1563–1570. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90385-T](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90385-T)
- Garcés, P., Sánchez de Rojas, M. J., Climent, M. A. (2006), *Effect of the reinforcement bar arrangement on the efficiency of electrochemical chloride removal technique applied to the reinforced concrete structures*, Corrosion Science. 48, 531–545. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.02.010>
- Galao, O., Baeza, F. J., Zornoza, E., Garcés, P. (2014), *Strain and damage sensing properties on multifunctional cement composites with CNF*, Cement and Concrete Composites. 46, 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.11.009>
- Glass, G. K., Chadwick, J. R. (1994), *An investigation into the mechanisms of protection afforded by a cathodic current and the implications for advances in the field of cathodic protection*, Corrosion Science, 36 (12), 2193–2209. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(94\)90017-5](https://doi.org/10.1016/0010-938X(94)90017-5)
- Glass, G. K., Hassanein, A. M., Buenfeld, N. R. (2001), *Cathodic protection afforded by an intermittent current applied to reinforced concrete*, Corrosion Science. 43 (6), 1111–1131. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00133-5](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00133-5)
- Hansson, I. L. H., Hansson, C. M. (1993), *Electrochemical extraction of chlorides from concrete. Part I – A qualitative model of the process*, Cement and Concrete Research. 23 (5), 1141–1152. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90174-8](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90174-8)
- ISO (2012), *ISO 12696: 2012. Cathodic Protection of Steel in Concrete*, Geneva, Switzerland.
- Liu, Y., Shi, X. (2012), *Modeling cathodic prevention for unconventional concrete in salt-laden environment*, Anti-Corrosion Methods and Materials, 59 (3), pp. 121-131. <https://doi.org/10.1108/00035591211224663>
- Mietz, J. (1998), *Electrochemical rehabilitation methods for reinforced concretes structures: a state of the art report*, in: Publication Number 24 of the European Federation of Corrosion, IOM Communications Ltd, London, UK, pp. 57
- Page, C. L. (1992), *Interfacial effects of electrochemical protection method applied to steel in chloride containing concrete*, in: D.W.S. Ho, F. Collins (Eds.), Proceedings of the International RILEM/CSIRO/ACRA Conference on Rehabilitation of Concrete Structures, Melbourne, Australia 1992, RILEM, Melbourne, Australia, pp. 179–187.
- Page, C. L. (1997), *Cathodic protection of reinforced concrete. Principles and applications*, in: Proceedings of the International Conference on Repair of Concrete Structures, Svolvær, Norway, 1997, pp. 123–132

- Pedefferri, P. (1996), *Cathodic protection and cathodic prevention*, Construction and Building Materials. 10 (5), 391–402. [https://doi.org/10.1016/0950-0618\(95\)00017-8](https://doi.org/10.1016/0950-0618(95)00017-8)
- Pedefferri, P., Bertolini, L. (2000), *Tecniche elettrochimiche (Electrochemical techniques)*, in: La Durabilità del Calcestruzzo Armato (The Durability of Reinforced Concrete), McGraw-Hill, Milano, Italy, pp. 253–273. (In Italian).
- Pérez, A., Climent, M. A., Garcés, P. (2010), *Electrochemical extraction of chlorides from reinforced concrete using a conductive cement paste as the anode*, Corrosion Science. 52 (5), 1576–1581. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.01.016>
- Polder, R. B. (1998), *Cathodic protection of reinforced-concrete structures in The Netherlands – experience and developments*, Heron 43 (1), 3–14
- Polder, R. B. (2005), *Electrochemical techniques for corrosion protection and maintenance*, in: H. Böhni (Ed.), Corrosion in Reinforced Concrete Structures, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, pp. 215–241
- Sánchez de Rojas, M. J., Garcés, P., Climent, M. A. (2006), *Electrochemical extraction of chlorides from reinforced concrete: variables affecting treatment efficiency*, Materiales de Construcción, 56 (284), 17–26. <https://doi.org/10.3989/mc.2006.v56.i284.15>
- Slater, J. E., Lankard, D. R., Moreland, P. J. (1976), *Electrochemical removal of chlorides from concrete bridge decks*, Materials Performance, 56, 21–26.
- Tritthart, J. (1998), *Electrochemical Chloride Removal: An Overview and Scientific Aspects*, The American Ceramic Society, Westerville, OH, USA, pp. 401–441
- Vennesland, Ø., Climent, M. A., Andrade, C. (2013), *Recommendation of RILEM TC 178-TMC: testing and modelling chloride penetration in concrete, Methods for obtaining dust samples by means of grinding concrete in order to determine the chloride concentration profile*, Materials and Structures. 46, 337–344. <https://doi.org/10.1617/s11527-012-9968-1>
- Vennesland, Ø., Opsahl, O. A., Russell-Rayner, A. P. (1986), *Removal of chlorides from concrete*. European Patent Application number 86302888.2. Publication number 0 200 428.