PROPOSIÇÃO DE SENSOR GALVÂNICO DE CORROSÃO PARA MONITORAMENTO DE PONTES E VIADUTOS DE CONCRETO ARMADO

A. CALVO VALDÉS
Mestranda em Engenharia Civil
Universidade Federal do Paraná (UFPR)
Paraná, Brasil
analietcv@yahoo.es

P. J. ROQUE
Graduanda em Engenharia Civil
Universidade Federal do Paraná (UFPR)
Paraná; Brasil
polyanaolegario@gmail.com

M. H. F. MEDEIROS
Professor
Universidade Federal do Paraná (UFPR)
Paraná, Brasil
medeiros.ufpr@gmail.com

RESUMO

Entre os dispositivos mais simples achados no mercado estão os sensores galvânicos, formados por dois metais dissimilares onde um deles atua como ânodo e o outro como cátodo. Esses sensores de corrosão se baseiam na identificação prematura da variação de grandezas vinculadas à corrosão como a corrente galvânica de modo que possam se evitar degradações que levem ao colapso, limitando o período de vida útil do parque de obras de arte (OAEs) da infraestrutura pública, e os grandes investimentos que usualmente requerem na hora de serem recuperadas ou substituídas. No trabalho foi confeccionado um sensor galvânico de múltiplos eletrodos nos laboratórios da UFPR. Avaliou-se o desempenho do mesmo em uma solução saturada de Ca $(OH)_2$ com e sem adição de NaCl (3,5% em massa). O sensor projetado consiste em quatro barras retas de aço-carbono posicionadas em altura e ângulos diferentes sobre uma base de cobre com 50x50 mm por 3 mm de espessura que atua como cátodo por ser este um metal com potencial eletroquímico mais estável do que o aço carbono. Durante o trabalho foi medida a corrente galvânica no circuito gerado entre os metais e, em ambas as condições de exposição, a corrente ficou da ordem de micros amperes. Com o intuito de inferir o potencial do sensor, foram avaliadas as leituras de diferença de potencial dos pares que o compõem; mas os sensores analisados não conseguiram manter ou voltar a um valor médio de potencial no transcurso do tempo. Porém, o potencial dos pares se mostrou mais sensível à contaminação por cloretos.
Palavras-chave: Sensor de corrosão. Corrente galvânica. Diferença de potencial. Concreto armado.

ABSTRACT

Some of the simplest devices on the market are galvanic sensors, formed by two dissimilar metals where one of them acts as anode and the other as a cathode. These corrosion sensors are based on the premature identification of the variation of corrosion-related magnitudes such as galvanic current so that collapse can be avoided, limiting the service lifetime of bridges and viaducts of the public infrastructure, and the large investments that usually require when they are recovered or replaced. In the work, a galvanic sensor of multiple electrodes was made in the laboratories of UFPR. Its performance was evaluated in a saturated solution of $Ca(OH)_2$ with and without addition of 3.5% NaCl by mass. The designed sensor consists of four straight steel rods positioned at different angles and height on a 50x50 mm by 3 mm thick copper base that acts as a cathode because it is a metal with more stable electrochemical potential than carbon steel. During the work was measured the galvanic current in the circuit generated between the metals in both conditions of exposure the current was of the order of micro amps. In order to infer the potential of the sensor were evaluated the potential difference readings of the pairs that compose it, but the sensors analyzed failed to maintain or return to an average potential value over time. However, the potential of the pairs was more sensitive to chloride contamination.
Keywords: Corrosion sensor. Galvanic current. Potential difference. Reinforced concrete.

1. INTRODUÇÃO

O monitoramento constante das estruturas que formam a infraestrutura civil e dão suporte às mais diversas atividades da sociedade moderna é um procedimento necessário, uma vez que a detecção preventiva dos problemas permite a utilização de métodos mais simples e econômicos para avaliação e reparo (CAETANO ***et al.***, 2011). Os critérios de sustentabilidade (ecologicamente adequado, economicamente viável e socialmente justo), não permitem mais a simples demolição e substituição das Obras de Arte Especiais (OAE´s) por estruturas novas. Isso vem exigindo um maior conhecimento dos mecanismos envolvidos na diminuição do desempenho estrutural, o que visa ampliar o conhecimento do comportamento estrutural global de forma que as intervenções sejam adequadas às situações em que cada estrutura se encontra (ALMEIDA ***et al.***, 2011).

Nesse contexto, um sistema de monitoramento é responsável por acompanhar o desenvolvimento de uma ou mais grandezas, permitindo avaliar a evolução de mecanismos de degradação, garantindo que estes não provoquem dano e fornecendo informações relevantes para a manutenção da estrutura (NERY, 2013). A base da maioria desses sistemas para as OAE´s são as inspeções visuais periódicas. Porém, essa forma de monitoramento pode detectar degradações apenas em estágios bastante avançados, quando as fissuras, manchas de corrosão, desplacamentos de cobrimentos e deformações excessivas das estruturas já estão presentes nos elementos estruturais (ALMEIDA ***et al.***, 2011). As principais normas brasileiras vigentes que tratam de inspeções de pontes, viadutos, bueiros e pontilhões, a NBR 9452/2012 e a DNIT 010/2004-PRO, estabelecem diretrizes na execução de inspeções, definições dos principais elementos das obras, periodicidade das inspeções e um método de classificação das condições baseado em inspeções visuais.

Entretanto, a integração de sensores nos sistemas de monitoramento permite a avaliação de diferentes cenários (RODAGEM, 2012; BASSLER ***et al***., 2013). Para projetar um sistema de monitoramento integrado devem ser respeitadas três etapas: na primeira se define o objetivo do monitoramento (NERY, 2013), que consiste em identificar o provável mecanismo de degradação incidente e os riscos associados (INAUDI, 2009). Na segunda etapa é definida a abordagem a ser usada, relativa ao material ou relativa à estrutura. Com a abordagem definida, é possível determinar o tempo de aplicação do monitoramento, as grandezas e abrangências a serem monitoradas e o nível até o qual irá chegar o Sistema de Monitoramento. Na terceira são escolhidos os sensores de acordo com a durabilidade, tecnologia, precisão, resolução e exigências do local de aplicação (INAUDI, 2009; NERY, 2013).

Entre meados das décadas de 70 e de 90, os equipamentos usados no monitoramento das OAEs evoluíram e passaram a apresentar menores dimensões e maior confiabilidade e estabilidade (SANTOS, 2014). Atualmente, define-se como sensor, um instrumento que é diretamente afetado por um fenômeno que carrega a quantidade a ser medida e a converte em um sinal que pode ser lido por um observador ou um instrumento (VIM, 2012). Para o monitoramento da corrosão em pontes e viadutos, por exemplo, são necessários sensores embebidos no concreto que medem parâmetros relevantes para a durabilidade das armaduras, designadamente: potencial de corrosão, resistividade elétrica do concreto, corrente galvânica, resistência à polarização, entre outras grandezas eletroquímicas (SANTOS, 2014).

Em todo o mundo, os custos de manutenção e reparação das infraestruturas de concreto armado afetadas pela corrosão são estimados em torno de US $ 100 bilhões por ano (LI **e** YANG, 2011). Portanto, o acolhimento de inovações tecnológicas como sensores embebidos no concreto podem tornar o processo de monitoramento e preservação das OAE´s mais sustentável e inteligente (HOOKS ***et al***., 2011).

A utilização de macro-pares galvânicos para o monitoramento da corrosão é um dos sistemas mais simples que podem ser usados (RAUPACH **e** SCHIESSL, 2001). Esses sensores fundamentam-se no monitoramento da variação da corrente galvânica em uma macrocélula formada por dois metais com potenciais elétricos diferentes, colocados em contato através de um eletrólito, por exemplo, o concreto (ANDRADE ***et al***., 2008) o que forma uma célula galvânica onde o metal mais ativo funciona como ânodo e o mais nobre como cátodo. Assim, tal método de monitoramento utiliza um amperímetro de resistência zero, conhecido também como técnica *Zero-Resistance Ammeter* (ZRA) (LACERDA **e** MULLER, 2015).

Contrariamente aos tradicionais eletrodos de referência, os sensores galvânicos não estão baseados em reações termodinamicamente reversíveis e, em lugar disso, mantém um potencial estável por um período finito de tempo. A sua estabilidade é baseada no meio ambiente específico do concreto e pode ser

explicado e calibrado utilizando a teoria eletroquímica (PAWLICK ***et al.***, 1998). Na prática, como ânodos, utilizam-se barras de aço carbono eletricamente isoladas. Como cátodo utilizam-se aços inoxidáveis altamente resistentes à corrosão e aos íons cloreto, ou ainda titânio revestido com platina ou com mistura de óxidos de metais nobres (MMO) (ARAÚJO ***et al***., 2013).

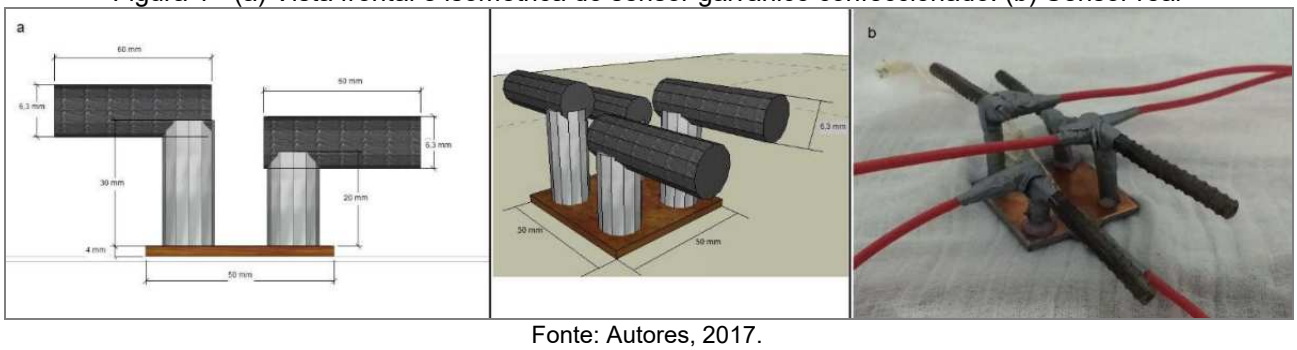
Os sensores de corrente galvânica com eletrodos com alturas diferentes são usados para acompanhar a progressão de agentes agressivos fundamentalmente. Quando a frente de despassivação é detectada nos pequenos eletrôdos de aço a diferentes profundidades no concreto de recobrimento, pode ser decidida a aplicação de sistemas de proteção adicionais (PEREIRA **e** SALTA, 2012) ou estimar o tempo de propagação do fenômeno até atingir a armadura principal usando modelos de vida útil.

Comercialmente, segundo Araújo ***et al***. (2013), o número de fornecedores de sensores de corrosão ainda pode ser considerado limitado. Sendo assim, no trabalho foi confeccionado um sensor galvânico de múltiplos eletrodos nos laboratórios da Universidade Federal do Paraná (UFPR) usando materiais brasileiros com padrões semelhantes aos equipamentos importados. O sensor de múltiplos elétrodos usado como referência foi o *CorroWatch Multisensor*, da empresa *Force Technology*. A estabilidade eletroquímica do sensor proposto no trabalho foi testada em ambientes representativos do concreto, a saber, solução saturada de hidróxido de cálcio com e sem adição de NaCl (3,5% em massa) simulando contaminação por cloretos presentes na água do mar.

2. CONFIGURAÇÃO DO SENSOR

Para a confecção do sensor foram usadas quatro barras de aço-carbono de 60 mm de comprimento e diâmetro 6,3 mm (1/4") (ânodo) do tipo CA50, corrugadas. As que foram instaladas sobre uma placa de cobre (cátodo) de 50 por 50 mm e 3 mm de espessura. Duas das barras ficaram a 30 mm com relação à placa de cobre e as duas restantes a 20 mm. Nas conexões elétricas foi utilizado cabo de cobre isolado com filme de PVC soldado aos metais envolvidos com seção transversal de 2,5 mm^2. As barras de aço carbono foram fixadas na placa de cobre com resina para solda a frio. Para diminuir a variabilidade na análise, os metais passaram por um processo de limpeza que combinou os métodos de solubilização e ação mecânica. Inicialmente, foram removidos os óxidos da superfície metálica por meio de abrasão com uma escova de cerdas metálicas. Em seguida, os metais foram enxaguados com água destilada e posteriormente imersos em álcool. Finalmente, na secagem se usou papel toalha e ar quente. A Figura 1 mostra um esquema do sensor confeccionado e uma imagem do equipamento final.

Figura 1 - (a) Vista frontal e isométrica do sensor galvânico confeccionado. (b) Sensor real



Fonte: Autores, 2017.

2.1. Potencial do par (E_{PAR})

Teoricamente, o potencial de um par (E_{PAR}) é resultado da combinação dos potenciais dos metais envolvidos conforme equação 1. O E_{PAR} é determinado pelo ponto onde a corrente anódica ou de oxidação é igual à corrente catódica ou de redução (i = icorr = ia = $|$-ic$|$). Esta condição leva à polarização de ambos os metais para um potencial combinado (E_{PAR}) e assegura a estabilidade desse último no tempo (PAWLICK ***et al.***, 1998; SOUSA, 2014).

$$E_{célula} = E_{cátodo} - E_{ânodo} \qquad (1)$$

Onde $E_{cátodo}$ é o potencial de polarização do cátodo e $E_{ânodo}$ é o potencial de polarização do ânodo. Sendo que se $E°_{célula} > 0$, então o processo é espontâneo (célula galvânica), o que significa que a densidade de corrente anódica (i_a) passou a ser superior à densidade de corrente catódica (i_c) predominando a polarização anódica e a densidade de corrente total (i) que circula no eletrodo será positiva ($i = i_a + (-|i_c|) > 0$) indicando um estado ativo do metal que funciona como ânodo no sensor. Se $E°_{célula} < 0$, então o processo é não-espontâneo (célula eletrolítica), predominando a polarização catódica e a densidade de corrente total (i) que circula no eletrodo será negativa ($i = i_a + (-|i_c|) < 0$) indicando o estado passivo do ânodo (PAWLICK ***et al.***, 1998; SOUSA, 2014).

O potencial de polarização de um eletrodo ou metal não pode ser obtido a partir do valor de potencial da célula galvânica já que até mesmo esse valor (E_{PAR}) deve ser obtido empiricamente. Sendo E_{eq} o potencial de equilíbrio do eletrodo e η o sobrepotencial, seja anódico ou catódico segundo o tipo de polarização, define-se teoricamente o potencial de polarização como $E = E_{eq} \pm \eta$. O potencial de equilíbrio do eletrodo (E_{eq}) pode ser reversível ou irreversível. Em um meio contendo íons ou gases oxidantes interessa o potencial de equilíbrio irreversível. Quanto maior o potencial de equilíbrio irreversível de um eletrodo em uma tabela de potenciais, maior a tendência do eletrodo a sofrer oxidação, isto é, se comportar como ânodo. Portanto, os potenciais de equilíbrio irreversíveis foram usados para selecionar os metais que iam compor o sensor posteriormente (SOUSA, 2014).

2.2. Influência da área dos eletrodos na estabilidade de carga no sensor

A estabilidade ao longo do tempo do potencial do sensor é influenciada, entre outros fatores, pelas densidades de corrente anódica e catódica. Entretanto, as correntes anódicas e catódicas estarão em função da área do ânodo e da área de cátodo, respectivamente. Por exemplo, para a mesma densidade de corrente, um ânodo de 1 cm^2 vai produzir menos corrente total que um ânodo de 10 cm^2. O efeito da área no potencial do par segue a tendência da teoria de mistura de potenciais, a qual expõe que um cátodo de grande área pode conduzir o potencial do par para valores mais nobres. De maneira semelhante, um ânodo com uma área grande tende a puxar o potencial do par na direção ativa (PAWLICK ***et al.***, 1998).

Com a elevação da área do cátodo em relação ao ânodo, aumenta a demanda por elétrons do cátodo, enquanto a área do ânodo a partir da qual os elétrons serão fornecidos diminui e, portanto, a taxa de dissolução do ânodo aumenta (SOUSA, 2014). Nestas condições existe o risco que o ânodo se degrade excessivamente e diminua o período de vida útil do sensor. De qualquer modo, teoricamente o ânodo e o cátodo podem ser feitos de qualquer tamanho já que a razão de área entre eles é a maior responsável por manter um potencial estável (PAWLICK ***et al.***, 1998). Considerando isso, a área da placa de cobre que atua como cátodo no sensor galvânico projetado no trabalho foi desenhada de maneira que fosse aproximadamente igual à somatória das áreas dos ânodos que compõem a macro-célula galvânica para uma relação Ac/Aa = 0,97.

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

A etapa experimental consistiu em um teste com dois sensores, com a mesma configuração, imersos em uma solução aquosa de $Ca(OH)_2$: Sensor A e Sensor B. Cada sensor foi imerso em um recipiente independente com tampa. A solução aquosa de $Ca(OH)_2$ foi preparada com água destilada e hidróxido de cálcio P.A $Ca(OH)_2$ o qual foi adicionado até que o pH da solução estivesse na faixa de 12 a 13 simulando a solução intersticial do concreto. Esse foi um estudo preliminar para entender o comportamento do sensor em função da introdução dos cloretos no meio aquoso. Foram realizadas medidas de diferença de potencial (E_{PAR}) entre os metais envolvidos e de corrente galvânica (I_{gal}). O peso do Sensor A, antes de submergi-lo na solução saturada de $Ca(OH)_2$, era 206,69 g e o do Sensor B era 207,61 g. Posteriormente, os sensores foram extraídos periodicamente da solução antes de cada leitura para determinar a perda de massa dos ânodos com relação ao peso original. O pH da solução e a temperatura ambiente foram mensurados antes de cada leitura com um medidor de pH LUCA (210) com 90 a 100% de confiabilidade após calibração. O experimento compreendeu cinco conjuntos de leituras para cada um dos parâmetros considerados. Cada conjunto incluiu três leituras em média, com exceção do quarto conjunto que só envolveu dois e do terceiro que teve quatro leituras, uma delas de referência. A partir do terceiro conjunto, na solução de hidróxido de cálcio $Ca(OH)_2$ foi adicionado o cloreto de sódio (NaCl) com concentração de 3,5 %, em massa.

3.1. Teste do potencial do par galvânico

Com o intuito de determinar o potencial dos pares do sensor imerso na solução saturada de hidróxido de cálcio com e sem contaminação de cloretos, foi lida a diferença de potencial dos sensores durante 40 minutos no mínimo em cada leitura. Para a avaliação da variação da diferença de potencial do par, usou-se um adquiridor de dados LabVIEW 8.5, o qual capturou a diferença de potencial. No processamento dos dados, fez-se a conversão das leituras de [V] para [mV] e determinou-se a leitura média em [mV/min.] para cada um dos pares. Em seguida, foi analisado se a leitura de diferença de potencial se manteve estável ao longo do tempo e o tipo de reação que indicava (galvânica ou eletrolítica). Considerou-se estável ao longo do tempo o potencial de um par quando a diferença de potencial do par entre as leituras não foi maior do que 1mV/min.

3.2. Teste de corrente galvânica

A medição da corrente galvânica geralmente se faz com um amperímetro de resistência nula, já que a corrente galvânica é da ordem de micro amperes. Por isso, foi usada a técnica eletroquímica Amperímetro de resistência nula (ZRA), com o software EC-Lab. e um potenciostato SP-200. A técnica Amperímetro de resistência nula consiste em estabilizar a voltagem entre o eletrodo de trabalho (WE) e o contra-eletrodo (CE) e medir a corrente e o potencial (Ewe) versus o eletrodo de referência (REF) (EC-LAB, 2011). No sensor, os eletrodos de trabalho são as barras de aço carbono e o eletrodo de referência é a placa de cobre. Teoricamente, um aumento da corrente galvânica, acompanhado por uma diminuição do potencial de circuito aberto, indica claramente que um nível crítico de íons cloreto foi atingido ou que a frente de carbonatação alcançou as barras do ânodo do sensor (ANDRADE ***et al.***, 2008; ARAÚJO ***et al.***, 2013]. Entretanto, o valor da corrente galvânica é função dos metais envolvidos no par galvânico. Portanto, não há uma faixa fixa de valores de corrente galvânica que caracterizam o estado ativo das barras de aço-carbono do ânodo, porque existe uma variedade de interferências na corrente circundante, como a área dos eletrôdos, as características do meio e o teor do agente agressivo (RAUPACH ***e*** SCHIESSL, 2001) . Assim sendo, não foi o valor absoluto da corrente o que foi considerado, mas sim a variação de seus valores ao longo do tempo. O teste de corrente galvânica foi desenvolvido de forma paralela ao teste de potencial do par.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Teste do potencial do par

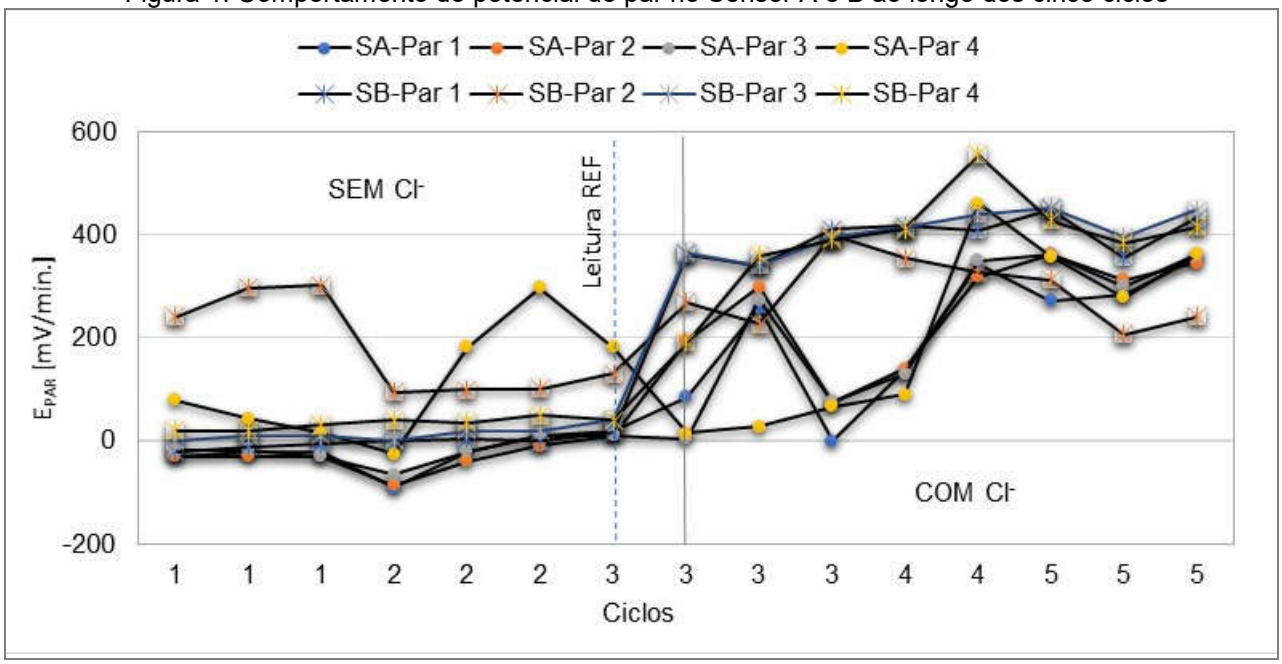
Os dados foram estatisticamente analisados por meio do teste de Turkey para comparação de médias, com um intervalo de confiança de 95 %. Esse modelo basicamente é um teste de comparações múltiplas que tem como base a análise de variância ANOVA. A Figura 2 resume o comportamento do potencial dos pares de ambos os sensores. O gráfico está composto pelos valores médios obtidos nas leituras que compõem os cinco conjuntos desenvolvidos. A partir dos valores obtidos nos pares é possível determinar um valor médio geral para o sensor como um todo em cada leitura. Teoricamente, essa diferença de potencial média pode ser considerada como o potencial de referência do sensor galvânico e o sensor deve ser capaz de manter ou voltar a esse valor médio no transcurso do tempo se as condições do meio no qual está não mudam. Porém, já que as leituras individuais dos pares apresentaram variação significativa, optou-se por não determinar um valor de potencial para o sensor como um todo e sim considerar cada par de forma individual. As alturas diferentes dos ânodos com relação ao cátodo não foram consideradas na análise dos resultados já que os sensores ficaram totalmente imersos na solução e, portanto, todos os ânodos ficaram sujeitos ao mesmo ambiente durante todo o experimento.

No conjunto 1 os potenciais dos quatro pares do Sensor A são estatisticamente equivalentes. Não obstante, somente no Par 4 a reação foi galvânica (valores positivos), porém, o valor de potencial se mostrou instável e com tendência a diminuir. O Par 2 foi o único que se manteve com desvio padrão igual a zero, mas com valor negativo. Entretanto, no Sensor B os valores de potencial do Par 2 diferem estatisticamente dos resultados registrados nos pares restantes do próprio sensor assim como dos valores de potencial observados no Sensor A. O Par 2 manteve o maior potencial comparando os quatro pares, com valores acima de 250 mV/min. Os potenciais dos quatro pares do Sensor B se mostram estatisticamente equivalentes e na faixa dos valores positivos indicando uma reação galvânica. No Sensor A, os valores de

potencial do Par 4 diferem dos resultados registrados nos pares restantes. O potencial do Par 2 se manteve negativo e os potenciais dos pares 1 e 3 se tornaram positivos no fim do conjunto.

O Par 1 do sensor A, é o único cuja diferença de potencial foi negativa, mas se tornou positiva após a leitura 1 do conjunto 2. Na ausência de íons cloretos na solução aquosa o potencial do Sensor A, em média, foi negativo indicando uma reação eletrolítica. Em contrapartida, no Sensor B todos os pares foram polarizados anôdicamente logo no conjunto 2. Para fins de monitoramento no projeto de um sensor galvânico, a polarização anódica do sistema é um objetivo fundamental já que para conseguir monitorar a corrosão é necessário que a reação entre os metais no sensor seja ativa.

Figura 1: Comportamento do potencial do par no Sensor A e B ao longo dos cinco ciclos



Fonte: Autores, 2017.

O terceiro conjunto de leituras refere-se ao momento em que foi adicionado 3,5% em massa de NaCl na solução aquosa saturada de $Ca(OH)_2$. A leitura de referência (Leitura REF) foi feita 20 minutos antes de adicionar o NaCl à solução saturada de $Ca(OH)_2$, e nesse momento, ambos sensores estavam imersos na solução mais de 60 dias. Nos conjuntos 3 e 4, os valores de potencial registrados em ambos sensores resultaram ser estatisticamente equivalente e positivos indicando reação galvânica. Não obstante, os valores de potencial do par dos quatro pares do Sensor B se mostraram maiores do que os valores obtidos nos pares do Sensor A. Note-se que a adição de NaCl provocou uma mudança no potencial dos pares, aumentando drasticamente os valores de potencial dos pares.

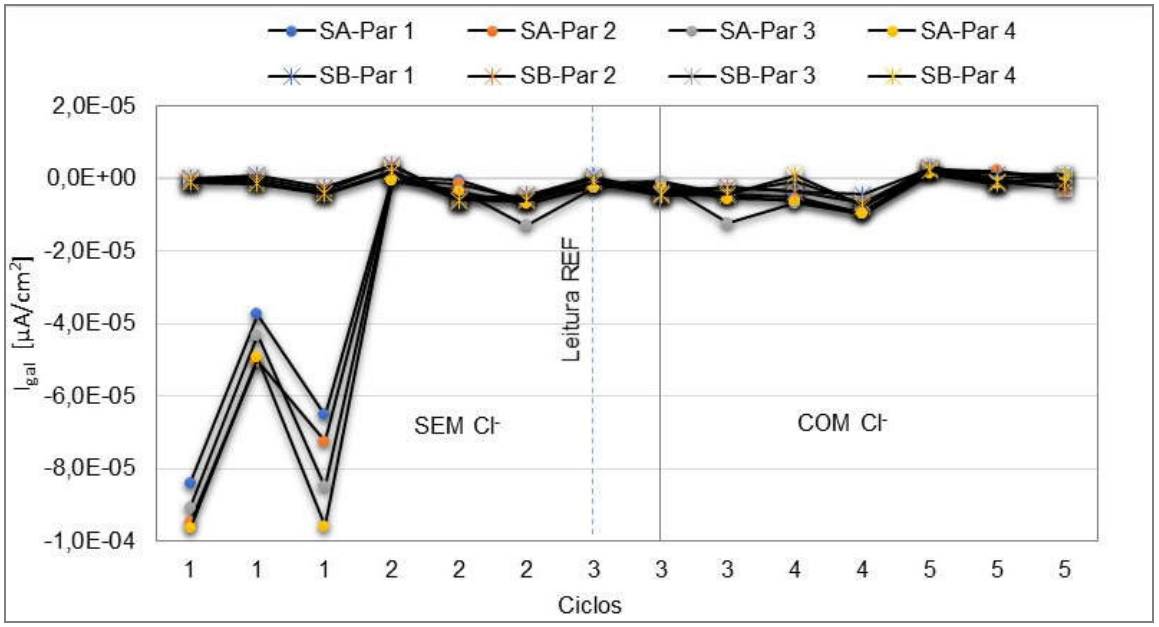
No conjunto 5, os valores de potencial dos pares 1, 3 e 4 do Sensor B são estatisticamente equivalentes entre eles. Mais uma vez o potencial do Par 2 mostrou um comportamento diferente com relação aos outros três pares do sensor. Porém, comparando ambos sensores, o Par 2 do Sensor B foi estatisticamente equivalente ao Par 2 do Sensor A. No Sensor A os valores de potencial dos quatro pares continuaram sendo equivalentes. No tempo equivalente ao quinto conjunto de leituras, mais de 120 dias na solução, os valores de diferença de potencial ficaram acima dos 200 mV/min. Esse acréscimo nos valores de E_{PAR} na faixa dos valores positivos significa que a macro-célula galvânica é mais reativa na presença de íons agressivos de forma tal que o processo de corrosão é espontâneo permitindo identificar os íons agressivos rapidamente.

4.2. Teste de corrente galvânica

Quanto mais nobre for um potencial em relação ao outro, isto é quanto maior seja a resistência de corrosão entre eles, mais intensa tende a ser a polarização (SOUSA, 2014). Portanto, a reação é mais reativa quanto maior for a diferença de potencial entre os eletrodos (FERNANDES ***et al.***, 2015). Já que a corrente

galvânica é uma consequência dessa diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo, teoricamente a I_{gal} deve aumentar na medida que aumenta o potencial do par (ANDRADE ***et al.***, 2008), sendo isto o que foi analisado ao longo do experimento. A Figura 3 resume o comportamento da corrente galvânica de ambos sensores ao longo dos cinco conjuntos. Da mesma forma que na Figura 2, o gráfico da Figura 3 está composto pelos valores médios.

Figura 2: Comportamento da corrente galvânica no Sensor A e B ao longo dos cinco conjuntos.



Fonte: Autores.

No conjunto 1, os valores de corrente galvânica registrados entre cada ânodo e o cátodo tanto no Sensor A como no B são estatisticamente equivalentes entre eles. No entanto, comparando os resultados de I_{gal} obtidos no Sensor A com os observados no Sensor B, eles diferem estatisticamente. A corrente galvânica no Sensor A foi menor do que no Sensor B mostrando valores negativos inclusive no conjunto 2, o que é típico de uma reação eletrolítica, isto é, polarização catódica onde o processo de redução predomina sobre o processo de oxidação e o eletrodo que deveria se comportar como ânodo no sensor passa a sofrer apenas redução. Nesse contexto, a corrente galvânica que circula é negativa ($i = i_a + (-|i_c|) < 0$) (SOUSA, 2014).

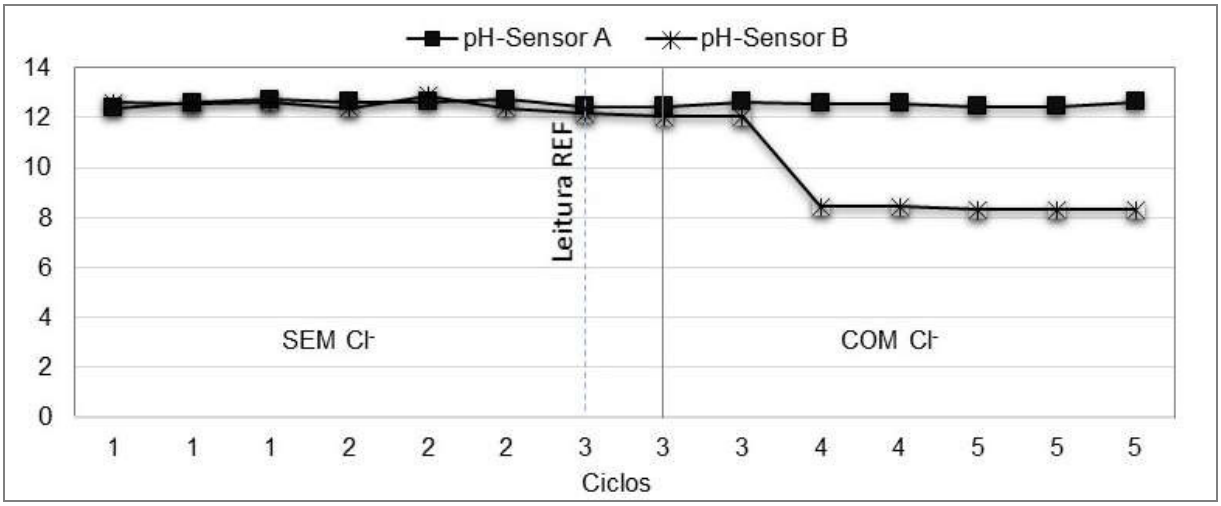
Entretanto, os valores de corrente galvânica no Sensor B, se mostraram positivos nas leituras 1 e 3. Porém, na leitura 2, a corrente gerada nos pares 3 e 4 foi negativa. No conjunto 2, a corrente gerada em todos os pares foi positiva somente durante a leitura 1. Essa alternância da I_{gal} entre valores positivos e negativos indica uma instabilidade do sistema que pode ser causada pelo processo de formação da película passivadora, que segundo Helene (1993) é característico do aço imerso em meio de pH acima de 12. Esses resultados de corrente galvânica positivos estão em concordância com os resultados do potencial do par (E_{PAR}), que se mostraram positivos indicando uma reação ativa nos pares deste Sensor B já no conjunto 2.

Nos conjuntos subsequentes, os valores registrados em ambos os sensores de acordo com a análise de variância são estatisticamente equivalentes. No conjunto 3, os dados de corrente em ambos sensores continuaram negativos e muito próximos de zero mesmo com a introdução da contaminação por íons cloretos. Somente a leitura de corrente gerada no Par 1 do Sensor B foi positiva, porém, pequena. É provável que este comportamento seja resultado do valor alto de pH da solução, o qual ficou acima de 12 ainda durante o terceiro conjunto de leituras, conforme evidenciado na Figura 4.

No quarto conjunto, o valor de pH da solução aquosa na qual o Sensor B ficou imerso é menor do que 11,5, contudo as leituras de corrente galvânica ficaram negativas da mesma forma que no Sensor A. Um dos fatores que pode ter determinado o comportamento observado no Sensor B é o baixo teor de oxigênio disponível já que cada um dos sensores ficaram totalmente submersos em uma solução aquosa no interior

de um recipiente fechado durante todo o experimento. Segundo Huafu ***et al.*** (2015), a pouca disponibilidade de oxigênio pode reduzir a corrente galvânica a zero. Pereira ***et al.*** (2009) expoem outro fator plausível: a formação dos óxidos na superfície do eletrodo de trabalho, pode diminuir o valor da I_{gal} com o tempo, por agir como uma camada que dificulta o progresso da corrosão. Segundo Park ***et al.*** (2003), o fato da corrente galvânica diminuir ao longo do tempo, ainda quando a capa de passivação do aço já está quebrada, está intimamente relacionado com o acúmulo de cristais de $Ca(OH)_2$ na superfície do aço já que os cristais de $Ca(OH)_2$ podem restringir uma queda de pH na superfície de aço. Os cristais proporcionam assim proteção contra a corrosão do aço.

Figura 3: pH da solução saturada de hidróxido de cálcio onde ficaram imersos os sensores ao longo dos cinco conjuntos.



Fonte: Autores.

Tanto Park ***et al.*** (2003) como Pereira ***et al.*** (2009) fazem menção a processos ou fatores que diminuem a área do metal. Os dados de massa registrados nos conjuntos 3 e 4 confirmam a perda de massa em ambos sensores. No ciclo 3, o Sensor A perdeu 1,25% e 1,50% nas leituras 1 e 2, respectivamente, e o Sensor B 1,49% e 1,56%, respectivamente. No ciclo 4, o Sensor A perdeu 0,15% e o Sensor B 1,66%. Geralmente, se a área de metal for diminuída, as curvas para ambas as reações associadas (dissolução anódica e redução catódica) se movem para valores inferiores de corrente proporcionais à diminuição da área (Park ***et al.***, 2003). Note-se que a perda de massa no Sensor A foi menor do que no Sensor B.

No quinto conjunto, os valores de corrente galvânica de todos os pares do Sensor B se mostram positivos na leitura 1. O valor de corrente lido no Par 1 foi positivo durante as três leituras. Na leitura 2, o Par 3 mostra um valor positivo e na leitura 3 o Par 4. No Sensor A, os valores I_{gal} se mostram positivos no transcurso da leitura 1 e 3; na leitura 2 somente o valor de I_{gal} do Par 2 é positivo. De modo geral, isso significa que as leituras de I_{gal} começam a identificar a atividade de corrosão nos sensores, que iniciou no ato de introdução do NaCl na solução em que os sensores estavam imersos. Comparando estes dados de corrente galvânica com os de potencial do par (E_{PAR}), pode-se afirmar que I_{gal} apresenta uma maior inércia para a identificação da atividade de corrosão causada pela contaminação do meio com íons cloretos.

5. CONCLUSÕES

Esperava-se que o sensor se comportasse como um semi-eletrodo de referência capaz de manter ou voltar a um valor médio de potencial no transcurso do tempo. Porém, cada par mostrou um comportamento diferenciado. A variação no valor de potencial dos pares resultou ser maior do que 1mV/min entre leituras demostrando portanto um comportamento instável. Desse modo, deve-se analisar o potencial de cada um dos quatro pares do sensor de forma individual e monitorar a sua alteração.

De forma geral, é possível observar um comportamento padrão. No começo do monitoramento, o potencial dos pares foi negativo (reação eletrolítica). A contaminação com NaCl da solução aquosa saturada com

$Ca(OH)_2$ teve um efeito imediato no potencial de todos os pares fazendo com que os valores de potencial dos pares se tornassem positivos (reação galvânica) e com tendência a aumentar ao longo do tempo.

Pode-se afirmar que na presença de cloretos, a corrente galvânica se torna positiva, porém, com uma inercia maior do que o potencial do par (E_{PAR}). No trabalho, as leituras de corrente galvânica, mesmo ainda após a adição de cloreto à solução aquosa saturada de hidróxido de cálcio, continuaram sendo muito baixas.

Pode-se afirmar que neste experimento as leituras de E_{PAR} foram mais efetivas do que I_{gal} para monitorar os sensores elaborados, pois a presença do contaminante NaCl foi detectado mais rapidamente e mais claramente nas leituras de E_{PAR}.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação Araucária pela conceção da bolsa de estudo e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela aplicação de recurso para a compra dos equipamentos usados nesta pesquisa.

REFERÊNCIAS

1) ALMEIDA, P. A. O.; NETO, G. N. A.; FIGUEIREDO, E. P. Monitoração de estruturas de concreto do livro Concreto: Ciência e tecnologia. In: **Concreto: Ciência e Tecnologia.** v II. 2011. cap 35. p 1232-1281.
2) ANDRADE, CARMEN; FÉLIX, CARLOS; FIGUEIRAS, HELENA; COUTINHO, JOANA SOUSA. Desempenho do kit-sensor de corrosão na monitorização da durabilidade de estruturas de betão. In: BE2008 – Encontro Nacional Betão Estrutural. 5,6,7 novembro / 2008. Guimarães. **Anais**. p 1-10.
3) ARAÚJO, ADRIANA D.; PANOSSIAN, ZEHBOUR; PORTELLA, PEDRO D.; BÄSSLER, RALPH. Monitoramento da corrosão em estruturas de concreto: sensor galvânico. **Revista Téchne (PINI).** Edição 194. Maio, 2013.
4) BÄSSLER, R.; PORTELLA, P.D.; PANOSSIAN, Z.; ARAUJO, A. Monitoramento da corrosão em estruturas de concreto: sensor galvânico. **Revista Téchne (PINI)**. Edição 194. p 1-3. Maio / 2013.
5) CAETANO, L.F.; QUININO, U. C. de M.; STRIEDER, A.J.; CAMPAGNOLO, J.L.; LORENZI, A.; SILVA FILHO, L.C.P. “Estudos de caso sobre avaliação de estruturas de concretos através da utilização de ensaios não destrutivos”. **Revista ALCONPAT**. v 1. p 188-200. Septembro-Dezembro 2011.
6) EC-LAB. **Software: Techniques and Applications.** Version 10.1x. Fevereiro, 2011. BioLogic Science Instruments.
7) FERNANDES, KETTERMANN. VIVIANE; MARTENDA, PEREIRA. CAROLINE. L. Por que os metais sofrem corrosão? **Engenheiro de Materiais**. Entrada em: 18 de novembro 2015. Disponível em: <http://engenheirodemateriais.com.br/tag/pilha-galvanica/>
8) HOOKS, J. M.; VARMA, S.; PROCTOR, G. D. Proceedings of the National Bridge Management. Inspection and Preservation Conference. 01-02 November del 2011. St. Louis, Mo. **Report**. U.S. Department of Transportation. Federal Highway Administration (FHWA).
9) HELENE, P. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. Tese (Livre docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1993.
10) HUAFU PEI, ZONGJIN LI, JINRUI ZHANG, QIAN WANG. Performance investigations of reinforced magnesium phosphate concrete beams under accelerated corrosion conditions by multi techniques. **Construction Building Materials**. v 93. p 982-994. 2015.
11) INAUDI, D. Integrated Structural Health Monitoring Systems for Bridges. ASCP'09. In: 1o Congresso de Segurança e Conservação de Pontes ASCP. **Anais**. Lisboa 2009.
12) LI, C. Q.; YANG, S. T. “Prediction of Concrete Crack Width under Combined Reinforcement Corrosion and Applied Load” **Journal of engineering mechanics** © ASCE, v 137(11), p 722-731. November 2011.

13) LACERDA, M. D. MARIANNA; MÜLLER RENATA. Uso de sensor de taxa de corrosão instantânea como técnica de monitoramento da corrosão em estruturas de concreto. **Obra24horas**. Entrada em: 17/11/2015. Disponível em: <http://www.obra24horas.com.br/artigos/concreto/uso-do-sensor-de-taxa-de-corrosao-instatanea-como-tecnica-de-monitoramento-da-corrosao-em-estruturas-de-concreto>. Acesso em: janeiro / 2017.
14) NERY,G. Boletim Técnico: Monitoração na construção civil B5. Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción. **ALCONPAT**. p 1-18. 2013
15) PAWLICK, L.A.; STONER, GLEN E.; CLEMEÑA, GERARDO G. Development of na embeddable reference electrode for reinforced concrete structures. **Virginia transportation research council**. 1998.
16) PEREIRA, ELSA V.; SALTA, M. MANUELA. Monitorização permanente da corrosão em estruturas de betão armado. Resultados a longo prazo. In: **Encontro Nacional Betão Estrutural** - BE2012. FEUP, 24-26 de outubro de 2012.
17) PEREIRA, ELSA V.; FIGUEIRA, RITA B.; SALTA, MARIA MANUELA L.; FONSECA, INÊS TEODORA ELIAS D. A Galvanic Sensor for Monitoring the Corrosion Condition of the Concrete Reinforcing Steel: Relationship Between the Galvanic and the Corrosion Currents. **Journal of Sensor**. n 9. p 8391-8398. 2009 Disponível em: <www.mdpi.com/journal/sensors>.DOI:10.3390/s91108391; ISSN 1424-8220. 2009
18) PARK, ZIN-TAEK; CHOI, YOON-SEOK; KIM, JUNG-GU; CHUNG, LAN. Development of a galvanic sensor system for detecting the corrosion damage of the steel embedded in concrete structure. Part 1. Laboratory tests to correlate galvanic current with actual damage. **Cement and Concrete Research** 33, 2057 – 2062, (2003).
19) RODAGEM, DER/PR. Programa de concessão rodoviária do estado do Paraná. 2012.
20) RAUPACH, M; SCHIESSL, P. "Macrocell sensor systems for monitoring of the corrosion risk of the reinforcement in concrete structures", **NDT & E INTERNATIONAL**, 34(6), p 435-442. 2001.
21) SANTOS, L. O. Monitoramento e ensaio de pontes. In: Congresso Brasileiro de Pontes e Estruturas. 21,22 e 23 de Maio / 2014. Rio de Janeiro**. Anais**. p 1-14. 21-23.
22) SOUSA, CALDAS D. CARLOS ALBERTO. Princípios da corrosão eletroquímica. In: **Corrosão em estruturas de concreto armado: Teoria, Controle Métodos de Análise**. ed. Campus. 2014. cap 2. p 13-34.
23) VIM, **Vocabulário internacional de metrologia**. Conceitos fundamentais e gerais e termos associados. 1era edição Luso-Brasileira. p 1-95. 2012.